SEP 6 1924

1924. No. 1—4.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 108.

ERSTES BIS VIERTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Deutschland G.-M. 15.—, England sh 15-; Holland fl. 8.50; Schweiz Fr. 18.75; U.S.A. $ 3.40.

Inhalt.

K. Brand und W. Groebe: Über Thiophenole. VIII. Über 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole 8

K. Brand und H. Stein: Über Thiophenole. IX. Über o-Äthylmercaptotriphenyl-carbinole 1

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.

S. Nametkin: 3. Über die Nitrofenchone und einige ihrer Umwandlungen. Mitbearbeitet von Frl. W. Chochrjakoff und Frl. K. Lübowzoff 3

S. Nametkin: 4. Über den Mechanismus der Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbindungen 4

Ulrich Lietz: Untersuchungen über die Darstellung des Nickelkatalysators und seine reduktionskatalytische Wirksamkeit 5

Otto Hähnel: Über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter höheren Kohlendioxyddrucken und über die Eigenschaften solcher Magnesiumbicarbonatlösungen 6

Emil Fromm und Ralf Ebert: Über Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols 7

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß: Über ein neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen 8

Erich Rosenhauer: Über das 2-Methyl-4-benzylchinolin 9

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und G. Wittig: Zur Kenntnis des o-Oxy-diphenyls . 9

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Über Thiophenole. VIII.

Über 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole.

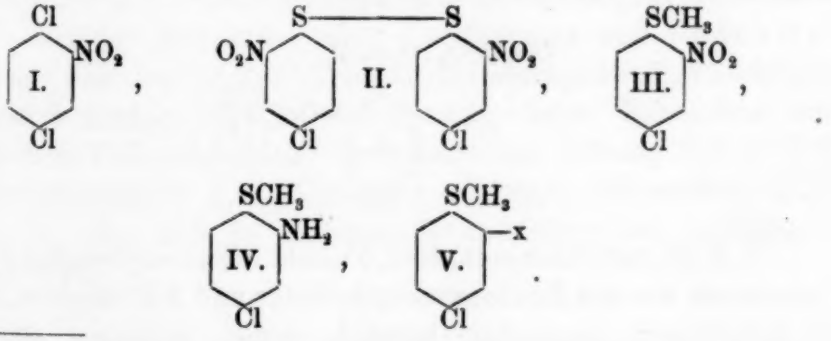
Von

K. Brand und **W. Groebe.**

(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

Die 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole wurden hergestellt und näher untersucht in der Erwartung, daß sie sich wohl durch geringere „Basizität", nicht aber durch die Farbtiefe ihrer halochromen Salzlösungen wesentlich von den von Brand und Stallmann[1]) beschriebenen chlorfreien o-Methylmercapto-triphenyl-carbinolen unterscheiden würden.

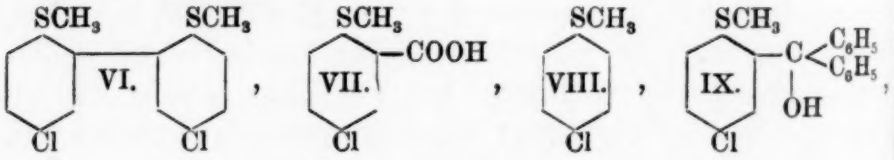
Wir gingen von dem nach Blanksma[2]) aus 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol (I) und Natriumdisulfid erhaltenen 2,2′-Dinitro-4,4′-dichlor-diphenyl-disulfid (II) aus, das nach Brand[3]) in 4-Chlor-2-nitrophenylmethylsulfid (III) verwandelt wurde. Dieses wurde mit Eisen und Salzsäure in Gegenwart von Kupferchlorid zum 4-Chlor-2-amino-phenylmethylsulfid (IV) reduziert, dessen Aminogruppe unter den früher beschriebenen Bedingungen durch Chlor, Brom, Jod und Cyan ersetzt werden konnte.[1]) Nur die Einführung der Oxygruppe gelang mangelhaft.

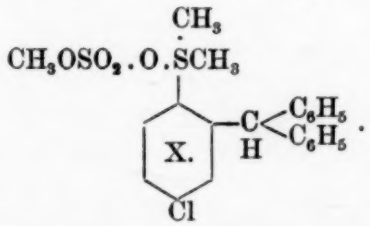


[1]) Dies. Journ. [2] **107**, 358 (1924).
[2]) Chem. Zentralbl. **1902**, I, 417.
[3]) Ber. **42**, 3463 (1909).

2-Jod-4-chlorphenylmethylsulfid (V, x=J) gibt, mit Kupferbronze, nach Ullmann[1]) 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlorbiphenyl (VI). Aus 2-Cyan-4-chlorphenylmethylsulfid (V, x=CN) erhielten wir mit alkoholischer Kalilauge 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure (VII), und aus dieser mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff den entsprechenden Ester (VII, COOH=$COOCH_3$).

Aus 2-Methylmercapto-5-chlorphenyl-magnesium-bromid (V, x=MgBr) und Benzophenon wurde — neben 4-Chlor-phenylmethylsulfid (VIII) — 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol (IX) erhalten, dessen Lösung in Eisessig auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine schwache, mit konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure eine etwas stärkere, auf Wasserzusatz verschwindende gelbgrüne Farbe annimmt. Zinkstaub und Eisessig reduzieren das Carbinol zum 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan (IX, OH=H), Chlorwasserstoff führt es in ätherischer Lösung in 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-chlormethan (IX, OH=Cl) über, das sich in Eisessig-Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löst. 2-Methylmercapto-5-chlortriphenylmethan lagert Dimethylsulfat an und das Sulfonium-methylsulfat (X) setzt sich mit Jodkalium in das entsprechende, sehr leicht Jodmethyl abspaltende Sulfoniumjodid um (analog X).





2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlortriphenyl-carbinol (XI) bereiteten wir aus Benzoesäureäthylester und 2-Methylmercapto-5-chlorphenyl-magnesium-bromid, wobei nebenher ebenfalls 4-Chlorphenylmethylsulfid (VIII) entstand. Das Carbinol liefert

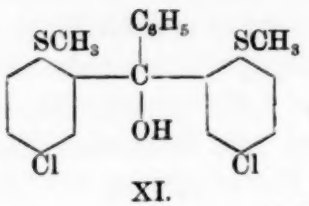
[1]) Ann. Chem. 322, 67 (1904).

nur mit 40 % Schwefelsäure enthaltendem Eisessig oder mit 35 % Überchlorsäure enthaltendem Eisessig eine einigermaßen beständige gelbgrüne Lösung, die etwas gelbstichiger ist als die des 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinols unter den gleichen Bedingungen. Die grüne Lösung des Carbinols in konzentrierten Mineralsäuren nimmt sehr bald rote Farbe an. Konzentrierte Salzsäure ruft in der Eisessiglösung des Carbinols keine dauernde Farbe hervor, sondern scheidet einen farblosen, fein krystallinen Niederschlag ab, dessen Schmelzpunkt nur 2—3° unter dem des 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlor-triphenyl-chlormethans (XI, OH=Cl) liegt, und der möglicherweise nur eine Mischung dieses Chlorids mit dem Carbinol ist. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff[1]) in alkoholischer Lösung wird das Carbinol in 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlor-triphenylmethan (XI, OH=H) verwandelt, welches von konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe aufgenommen wird. Trockener Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Carbinols eingeleitet, führt zum 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlor-triphenyl-chlormethan (XI, OH=Cl), das sich in Eisessig–Schwefelsäure zunächst mit roter, nach der Zersetzung mit grüner Farbe löst.

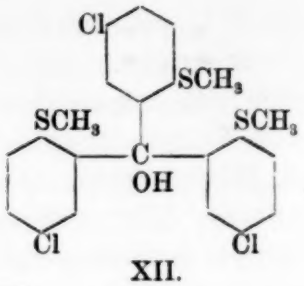
Aus 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure-methylester (VII, H=CH_3) und 2-Methylmercapto-5-chlorphenyl-magnesiumbromid (V, x=MgBr) wurde das 2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlor-triphenyl-carbinol (XII) erhalten, und zwar wie das chlorfreie Analogon[2]) in zwei Formen. Die halochromen Lösungen dieses Carbinols sehen noch etwas gelbstichiger grün aus als die des Dimethyldimercapto-dichlor-triphenyl-carbinols (XI). Bei der Reduktion nach Kauffmann und Pannwitz[3]) gibt das Carbinol 2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlor-triphenyl-methan (XII, OH=H) und beim Behandeln mit trockenem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung 2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlor-triphenyl-chlormethan (XII, OH=Cl), das sich in Eisessig–Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löst.

---

[1]) H. Kauffmann u. Pannwitz, Ber. **45**, 766 (1912).
[2]) Vgl. Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] **107**, 358 (1924).
[3]) A. a. O.



XI.



XII.

Versuchsteil.

2,2′-Dinitro-4,4′-dichlor-diphenyl-disulfid (II).

Die Verbindung wurde nach dem Verfahren von Blanksma[1]) unter Benutzung der von Th. Wohlfahrt[2]) gemachten Angaben bereitet: 36 g technisches Natriumsulfid wurden am Rückflußkühler in 150 ccm Alkohol gelöst, unter Schütteln mit 4,8 g fein zerriebenem Schwefel versetzt und bis zur vollständigen Aufnahme des Schwefels erwärmt. Die heiße Natriumdisulfidlösung wurde in kleinen Mengen langsam zu einer am Rückflußkühler kochenden Lösung von 32 g 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol in 50 ccm Alkohol gegossen.[3]) Unter lebhaftem Sieden schied sich Kochsalz aus, und je nach der Art des verwandten Alkohols, ob er frisch oder schon gebraucht worden war, nahm die Reaktionsflüssigkeit eine dunkel orangerote bis schwarze Farbe an. Nach 5—6 stündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde nach dem Erkalten abgesaugt und das Dichlordinitrodiphenyldisulfid durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz und mit Alkohol vom unveränderten Nitrodichlorbenzol befreit. Die Ausbeute an dem fast ganz reinen Disulfid betrug etwa 85%. Aus heißem Eisessig krystallisiert es in den von Blanksma beschriebenen, bei 212—213° schmelzenden gelben Tafeln.

4-Chlor-2-nitrophenyl-methylsulfid (III).

Das Sulfid wurde nach den Angaben von Brand[4]) bereitet: Die kochende Mischung von 37,7 g Dichlordinitro-

[1]) Chem. Zentralbl. **1902**, I, 417.

[2]) Dies. Journ. [2] **66**, 551 (1902).

[3]) Läßt man beide Flüssigkeiten in umgekehrter Reihenfolge aufeinander einwirken, so erfolgt sehr heftige Reaktion.

[4]) Ber. **42**, 3463 (1909).

diphenyldisulfid — $^1/_{10}$ Mol — und 120 ccm Alkohol wurde langsam durch den Rückflußkühler unter dauerndem, guten Schütteln des Kolbeninhalts mit der Lösung von $^1/_{20}$ Mol Natriumsulfhydrat — gewonnen aus 2,5 g Ätznatron durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff — und $^2/_{10}$ Mol — 8 g — Ätznatron in wenig Wasser[1]) versetzt. Nach kurzer Zeit war das Disulfid mit tiefbrauner Farbe vollkommen gelöst, und die Flüssigkeit wurde nun sogleich, um Rückbildung des Disulfids durch zu langes Kochen zu verhindern, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, schnell durch ein Faltenfilter gegossen und nach Zusatz von Natronlauge unter ständigem, kräftigen Schütteln tropfenweise mit 30 g Dimethylsulfat versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich das 4-Chlor-2-nitrophenyl-methylsulfid als feiner Krystallschlamm ab, der abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Die Ausbeute an Chlornitrophenylmethylsulfid betrug 55—60 %. Rein wurde der Thiophenoläther durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in kleinen gelben Nädelchen erhalten, die etwas höher schmolzen, als Blanksma angibt, nämlich bei 132° statt bei 128°.[2])

4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid (IV).

50 g des nicht umkrystallisierten, getrockneten und fein zerriebenen Chlornitrophenylmethylsulfids wurden in einem für die anschließende Wasserdampfdestillation geeigneten Rundkolben in einer Mischung von 100 ccm Methylalkohol[3]) und 200 ccm Wasser unter Zusatz von 5—8 g Kupfer-2-chlorid aufgeschlämmt und bei 60—70° unter sehr gutem Schütteln

---

[1]) Anstatt Natriumsulfhydrat können auch 12 g — $^1/_{20}$ Mol — Natriumsulfid, $Na_2S.9H_2O$, verwandt werden.

[2]) Denselben Schmelzpunkt wie wir fand auch O. Frank, der das Chlornitrophenylmethylsulfid aus 4-Amino-2-nitrophenyl-methylsulfid herstellte.

0,0863 g gaben 0,0615 g AgCl und 0,0993 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_6O_2NClS$:		Gefunden:
Cl	17,48	17,63 %
S	15,75	15,8 „ .

Inaug.-Diss. Gießen.

[3]) Methylalkohol war damals im hiesigen Laboratorium billiger zu haben als Äthylalkohol.

im Verlaufe von 3—4 Stunden mit 60 g Eisenpulver und 250 ccm konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen abwechselnd versetzt. Durch entsprechende Kühlung wurde dafür Sorge getragen, daß die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit dauernd weit unter dem Schmelzpunkte des Chlornitrophenylmethylsulfids blieb, um ein Zusammenfließen desselben und Einhüllen von Eisenpulver zu verhüten. Sobald die über dem Eisen befindliche, nach Mercaptan riechende Flüssigkeit klar erschien, war die Reduktion beendet. Auf Zusatz von festem Ätznatron schied sich das rohe 4-Chlor-2-aminophenylmethylsulfid als schmutziggrünes Öl ab, das mit Wasserdampf, mit dem es zwar schwer flüchtig ist (Dauer der Destillation 4—6 Stunden), übergetrieben wurde. Das zuerst übergehende, stark alkoholische Destillat fand für weitere Reduktionen Verwendung. Dem nun folgenden wäßrigen Destillat wurde das Amin mit Äther entzogen, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Unter 15 mm Druck ging das Amin bei 165—170° als farbloses Öl über, welches in einer Kältemischung erstarrte und aus Ligroin in farblosen Blättchen vom Schmp. 29° krystallisierte. Die Ausbeute an mit Wasserdampf destilliertem Amin betrug 70—80%. Bei gewöhnlichem Druck ging das Amin zwischen 273—274° über.

0,1448 g gaben 0,1955 g $BaSO_4$.
0,149 g „ 0,2005 g $BaSO_4$.
0,157 g „ 0,1291 g AgCl.

Berechnet für C_7H_8NClS:		Gefunden:	
Cl	20,5	20,3	— %
S	18,44	18,5	18,5 „ .

$d^{25°} = 1{,}2754$, $n_D^{25°} = 1{,}63118$, $M_D = 48{,}508$.

Salzsaures 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid. 2 g Amin wurden mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene dicke, weiße Masse nach dem Umkrystallisieren aus Salzsäure in kleinen weißen, an der Luft vergrünenden Nadeln vom Schmp. 198—199° erhalten. Der Chlorwasserstoffgehalt wurde durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

0,1 g gaben 0,0169 g HCl.

Berechnet für $C_7H_8ClNS.HCl$:		Gefunden:
HCl	17,4	16,9 % .

Salpetersaures 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid wurde genau so erhalten wie das salzsaure Salz. Es ist unbeständiger wie jenes, läßt sich nur schwer umkrystallisieren und spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Salpetersäure ab. Es schmilzt unscharf zwischen 148—158°.

0,058 g gaben 0,0133 g HNO_3.

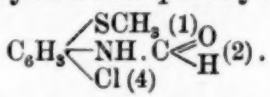
Berechnet für $C_7H_8ClNS.HNO_3$:		Gefunden:
HNO_3	26,6	23,0 %.

Schwefelsaures 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid. Aus einer heißen Lösung von 2 g Amin in 30 ccm 40prozent. Schwefelsäure scheidet sich eine weiße flockige Masse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Schwefelsäure kleine weiße, strahlenförmig zusammengelagerte Nädelchen vom Schmp. 138—140° (u. Z.) lieferte.

0,0999 g gaben 0,0228 g H_2SO_4.

Berechnet für $(C_7H_8ClNS)_2.H_2SO_4$:		Gefunden:
H_2SO_4	22,02	22,87 %.

4-Chlor-2-formylamino-phenyl-methylsulfid,

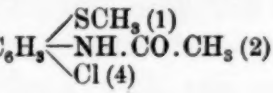


3 g Chloraminophenyl-methylsulfid wurden mit 15 ccm 95prozent. Ameisensäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten zu einer rötlichen Krystallmasse erstarrte Flüssigkeit wurde abgesaugt und der Nutscheninhalt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Formylverbindung krystallisiert in feinen farblosen, bei 79—80° schmelzenden Blättchen, die sich leicht in Benzol, Eisessig und Alkohol, dagegen schwer in Benzin und Petroläther lösen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0,1269 g gaben 0,1464 g $BaSO_4$.

Berechnet für C_8H_8ONClS:		Gefunden:
S	15,9	15,9 %.

4-Chlor-2-acetylamino-phenyl-methylsulfid,



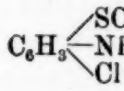
2 g Chloraminophenyl-methylsulfid, 2 g wasserfreies Natriumacetat und 3—4 g Essigsäureanhydrid wurden 30 Minuten

lang am Rückflußkühler gekocht und die Flüssigkeit dann mit Wasser versetzt. Die ausgefallene Acetylverbindung wurde nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmp. 95—96° erhalten. Sie löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1006 g gaben 0,110 g $BaSO_4$ und 0,0662 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}ONClS$:		Gefunden:
S	14,87	15,02 %
Cl	16,5	16,28 „ .

4-Chlor-2-benzoylamino-phenyl-methylsulfid,



$$C_6H_3\begin{cases}SCH_3\,(1)\\NH.CO.C_6H_5\,(2)\\Cl\,(4)\end{cases}.$$

2 g in 5—10 ccm konzentrierter Natronlauge fein verteiltes Chloraminophenyl-methylsulfid wurden unter Schütteln und Erwärmen allmählich mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Die in derben Knollen ausgeschiedene Benzoylverbindung wurde nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton in heißem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung beim Erkalten in langen glänzenden Spießen vom Schmp. 105—106° erhalten. Die Verbindung löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,1036 g gaben 0,0538 g AgCl und 0,0882 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ONClS$:		Gefunden:
Cl	12,76	12,84 %
S	11,54	11,69 „ .

2-Brom-4-Chlorphenyl-methylsulfid (V, x=Br).

Eine heiße Lösung von 8 g 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid in 20 prozent. Schwefelsäure wurde zur Abscheidung des Sulfats in feinen Flocken unter ständigem Schütteln schnell abgekühlt, und dann unter Eiskühlung mit einer Lösung von 4,5—5 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser in üblicher Weise diazotiert. Ein Teil des Diazoniumsulfats schied sich in feinen Nädelchen aus. Unter kräftigem Umschütteln wurde die Flüssigkeit zu einer auf 60—70° erwärmten Kupfer-1-bromid-Aufschwämmung (erhalten aus 25 g Kupfervitriol) in einer 15 g Kaliumbromid enthaltenden Lösung gegeben. Der Boden des Kolbens bedeckte sich unter starker Stickstoffentwicklung mit

einer schwarzen harzigen Masse, aus der nach Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure Wasserdampf ein bräunlich gefärbtes Öl mitführte. Das Öl wurde mit Natronlauge gewaschen, in Äther aufgenommen, der ätherische Auszug nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zunächst vom Äther befreit und dann im Vakuum rektifiziert. Unter 15 mm Druck ging zwischen 140—150° ein farbloses Öl über, das beim Abkühlen erstarrte und sich aus Ligroin in kleinen farblosen Kryställchen vom Schmp. 32—33° abschied. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr leicht löslich. Die Ausbeute betrug 65% an rohem und 50—55% an reinem 2-Brom-4-Chlorphenyl-methylsulfid.

0,1255 g gaben 0,1241 g $BaSO_4$ und 0,1749 g AgCl + AgBr.

Berechnet für C_7H_6ClBrS (M. = 237,519):		Gefunden:
S	13,5	13,58 %
Br	33,64	33,65 „
Cl	14,93	14,48 „ .

$d^{25°} = 1{,}6315$, $n_D^{16°} = 1{,}64223$, $M_D = 52{,}602$.

2,4-Dichlor-phenyl-methylsulfid (V, x=Cl).

Die Verbindung wurde in ähnlicher Weise bereitet wie die eben beschriebene. Das erforderliche Kupfer-1-chlorid wurde aus 50 g Kupfervitriol, 24 g Kochsalz und schwefliger Säure bereitet. Auch hier trat starke Harzbildung ein. Das mit Wasserdampf übergetriebene Öl wurde nach dem Waschen mit Natronlauge in Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum rektifiziert. Das 2,4-Dichlorphenyl-methylsulfid ging als farbloses Öl unter 15 mm Druck bei 135—140° über. Die Ausbeute betrug 40—45%. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich.

0,0861 g gaben 0,1058 g $BaSO_4$ und 0,1268 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_6Cl_2S$ (M. = 193,063):		Gefunden:
S	16,61	16,87 %
Cl	36,73	36,95 „ .

$d^{25°} = 1{,}3633$, $n_D^{25°} = 1{,}61678$, $M_D = 49{,}533$.

2-Jod-4-chlorphenylmethylsulfid (V, x=J).

Die Lösung von 7 g Chloraminophenyl-methylsulfid in 100 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Salzsäure wurde zur Abscheidung des salzsauren Salzes in feinen Krystallen schnell abgekühlt, dann in üblicher Weise mit einer Lösung von Natriumnitrit diazotiert. Unter Schütteln wurde die Diazoniumchloridlösung in eine Lösung von 15 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gegossen, die Mischung 2—3 Stunden unter Wasserkühlung sich selbst überlassen und dann bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion wurde die Jodverbindung mit Wasserdampf übergetrieben, wozu 5—6 Stunden nötig waren. Das übergegangene, mit Natronlauge geschüttelte Öl wurde in Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Chlorcalcium getrocknet, vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck ging bei 175—185° ein ganz schwach gelb gefärbtes Öl über, das beim Abkühlen zu kleinen, bei 26—27° schmelzenden Nädelchen erstarrte und in den üblichen Lösungsmittnln leicht löslich war. Die Ausbeute an rohem Jodchlorphenylmethylsulfid betrug höchstens 45%.

0,1278 g gaben 0,1062 g $BaSO_4$ und 0,1704 g AgCl + AgJ.

Berechnet für C_7H_6ClJS (M. = 284,503):		Gefunden:
S	11,27	11,44 %
Cl	12,46	12,67 „
J	44,61	44,37 „ .

$d^{25°} = 1{,}881$, $n_D^{25°} = 1{,}6857$, $M_D = 57{,}53$.

2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlorbiphenyl (VI).

Eine Mischung von 3 g 2-Jod-4-chlorphenyl-methylsulfid und 3 g Kupferbronze C wurden nach Ullmann im Ölbade unter Umrühren erwärmt. Bei 200° setzte die Reaktion ein und bei 260—280° war eine feste Masse entstanden, die nach dem Erkalten mit siedendem Xylol ausgezogen wurde. Das aus diesem Auszug gewonnene rohe Biphenylderivat krystallisierte aus heißem Xylol oder Benzol nach dem Entfärben mit Tierkohle in farblosen rhombischen Tafeln, die bei 160° schmolzen und in heißem Alkohol, Benzol und Xylol sehr

schwer löslich sind. Die Ausbeute an rohem Dimethyldimercapto-dichlorbiphenyl betrug 25—30%.

0,1043 g gaben 0,1531 g $BaSO_4$ und 0,0939 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_2S_2$:		Gefunden:
S	20,34	20,16 %
Cl	22,5	22,27 „ .

2-Cyan-4-chlorphenyl-methylsulfid (V, x=CN).

Die Verbindung wurde in entsprechender Weise nach der beim 2-Brom-4-chlorphenyl-methylsulfid angegebenen Vorschrift dargestellt. Das mit Wasserdampf übergetriebene Nitril erstarrte schon im Kühler und konnte dem Destillat durch Absaugen entzogen werden. Die Ausbeute an so gewonnenem Nitril betrug 80%. Es krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in ganz schwach gelben Nadeln, die bei 104—105° schmelzen, und die sich in Chloroform, Aceton, Äthylalkohol und Methylalkohol leicht lösen.

0,1007 g gaben 0,1301 g $BaSO_4$ und 0,0791 g AgCl.

Berechnet für C_8H_6NClS:		Gefunden:
S	17,46	17,7 %
Cl	19,3	19,43 „ .

2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure (VII).

3 g des eben beschriebenen Nitrils, 20 ccm Alkohol und 10 ccm 33 prozent. Kalilauge wurden am Rückflußkühler erhitzt, bis Ammoniakdämpfe nicht mehr nachgewiesen werden konnten, was nach 10 Stunden erreicht war. Die mit Wasser versetzte Reaktionsflüssigkeit wurde von unverseiftem Nitril abfiltriert und die Säure im Filtrat mit konzentrierter Salzsäure als weiße, flockige Masse ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure in kleinen farblosen, bei 184—185° schmelzenden Nadeln. Die Säure löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Ausbeute betrug 70%.

0,1488 g gaben 0,1758 g $BaSO_4$ und 0,1044 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_7O_2ClS$:		Gefunden:
S	15,8	16,3 %
Cl	17,5	17,38 „ .

2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure-methylester (VII, COOH=$COOCH_3$).

Die Lösung von 2 g 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure in 25 ccm Methylalkohol wurde mit durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt. Die Lösung schied nach einigen Stunden einen Teil des Esters in farblosen Blättchen aus, den Rest ließ sie auf Zusatz von Wasser fallen. Die Gesamtausbeute betrug 80—85%. Aus verdünntem Alkohol kommt der Ester in farblosen Nädelchen vom Schmp. 65—66° heraus.

0,1069 g gaben 0,117 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_9O_2ClS$:	Gefunden:
S 14,8	15,03%.

2-Oxy-4-chlorphenyl-methylsulfid (V, x=OH).

Die aus 15 g 2-Amino-4-chlorphenyl-methylsulfid in der oben beschriebenen Weise erhaltene Diazoniumsulfatlösung wurde langsam in eine durch Wasserdampf im Sieden gehaltene, aus 20 g Kupfervitriol und 50 ccm Wasser bestehende Lösung eingetropft. Das gebildete Phenol ging mit Wasserdampf in das Destillat, doch war die Verharzung so stark, daß die Ausbeute an Phenol höchstens 20% erreichte. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abtreiben des Äthers destilliert. Unter 15 mm Druck ging etwas über 100° ein gelbliches Öl über, das sofort nach Schotten-Baumann in das 2-Benzoyloxy-4-chlorphenyl-methylsulfid verwandelt wurde. Diese Benzoylverbindung wurde beim Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle in kleinen farblosen Blättchen vom Schmp. 72° erhalten.

0,0845 g gaben 0,0704 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2ClS$:	Gefunden:
S 11,54	11,5%.

Das Phenol liefert auch eine Acetylverbindung, die flüssig ist und nicht näher untersucht wurde.

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol (IX).

8 g gut gereinigtes und vollkommen trockenes 2-Bromchlorphenyl-methylsulfid wurde mit 1 g Magnesiumspänen und

15—20 ccm absolutem Äther unter Zugabe von 1—2 Körnchen Jod auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht, die, einmal eingeleitet, meist ohne weitere Wärmezufuhr weiterging. Nach 1—2 Stunden war das Magnesium vollkommen in Lösung gegangen. Die gut mit Eis gekühlte Grignard-Lösung wurde ganz langsam mit einer Lösung von 7 g Benzophenon in 20 ccm absolutem Äther versetzt, wobei sich eine braune, schmierige Masse abschied. Sie wurde einige Zeit sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Festwerden erhitzt, wozu meist eine Stunde ausreichte. Das erst mit Eis zerlegte, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Gemisch wurde mit Wasserdampf vom Äther, unverändertem Bromchlorphenyl-methylsulfid, Benzophenon und nebenher entstandenem 4-Chlorphenyl-methylsulfid befreit, und die im Kolben verbliebene feste braune Masse von der Flüssigkeit getrennt. Beim Verreiben mit Alkohol schied sie farblose Krystalle, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in schönen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 111—112° erhalten wurden. Mit Wasserdampf ist das 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol wohl etwas flüchtig, denn das Destillat gab auf Zusatz von Eisessig–Schwefelsäure die für das Carbinol charakteristische grüngelbe Färbung. Die Ausbeute betrug 50—60%. In heißem Alkohol, Eisessig und Benzol ist das Carbinol leicht löslich.

0,1024 g gaben 0,0718 g $BaSO_4$ und 0,0427 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{17}OClS$:		Gefunden:
S	9,41	9,63 %
Cl	10,41	10,32 „ .

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan (IX, OH=H).

Zu der am Rückflußkühler kochenden Lösung von 2 g 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol in 25—30 ccm Eisessig wurden im Verlaufe von 2—3 Stunden so viel Zinkstaub eingetragen, daß eine Probe der Lösung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur noch eine ganz schwach grüne Farbe annahm. Das Filtrat ließ beim Erkalten rhombische Täfelchen fallen, die von dem begleitenden Zinkacetat durch

Waschen mit heißem Wasser befreit wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde das 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan in kleinen farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 97—98° erhalten.

0,1012 g gaben 0,0725 g $BaSO_4$ und 0,0453 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{17}ClS$:		Gefunden:
S	9,87	9,84 %
Cl	10,9	11,07 „ .

Anlagerung von Dimethylsulfat an 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan (X).

1 g 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan und 0,5 g Dimethylsulfat wurden 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine Probe der zähflüssigen Masse glatt in Wasser löste. Beim Anreiben mit Alkohol schied das Reaktionsprodukt Krystalle ab, die aus heißem Alkohol in prismatischen Blättchen vom Schmp. 186—187° anschossen. Die Ausbeute an dem in Äthyl- und Methylalkohol leicht löslichem Sulfoniummethylsulfat betrug 60%.

0,1472 g gaben 0,1492 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{23}O_4ClS_2$:		Gefunden:
S	14,2	13,9 % .

Jodkaliumlösung erzeugt in der konzentrierten wäßrigen Lösung des Sulfoniummethylsulfats einen weißen käsigen Niederschlag, der sich schon nach ganz kurzer Zeit unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzte; bereits nach 2 Tagen war die Zersetzung vollständig. Die Analyse, die sofort nach der Fällung des Jodids vorgenommen wurde, ergab einen um rund 30% zu niedrigen Gehalt an Jod.

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-chlormethan (IX, OH=Cl).

In die Lösung von 2-Methylmercapto-5-chlortriphenylcarbinol in 15—20 ccm absolutem Äther wurde bis zum Abscheiden kleiner Nädelchen getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach kurzem Stehen war das gesuchte Methylmercapto-chlortriphenyl-chlormethan fast restlos in farblosen Nädelchen ausgefallen. Es beginnt sich bei 114° zu zersetzen

und schmilzt bei 128°. Beim Lösen in Alkohol wird es in das Carbinol zurückverwandelt.

0,1025 g gaben 0,0679 g $BaSO_4$ und 0,0826 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{16}Cl_2S$:		Gefunden:
S	8,93	9,09 %
Cl	19,74	19,93 „ .

2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-carbinol (XI).

Die aus 12,85 g Bromchlorphenyl-methylsulfid und 1,4 g Magnesium mit 30 ccm absolutem Äther erhaltene Lösung wurde unter starker Kühlung und ständigem Rühren tropfenweise mit einer Mischung aus 4 g Benzoesäureäthylester und 20 ccm absolutem Äther versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt einen sich im Überschuß der Grignard-Lösung auflösenden Niederschlag. Bei längerem Stehen der Reaktionsmischung unter Eiskühlung schied sich ein braunes Öl ab, das sein Aussehen auch nach dem anschließenden Erhitzen auf dem Wasserbade nicht änderte. Nach dem Zerlegen mit Eis und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde mit Wasserdampf destilliert. Die im Kolben verbliebene zähflüssige Masse wurde beim Anreiben mit Alkohol fest und gab nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle schöne Oktaeder vom Schmp. 134—135°. Die Ausbeute betrug 70% an rohem und 45—50% an reinem Carbinol. In Eisessig–Überchlorsäure und Eisessig–Schwefelsäure löst sich das Carbinol mit gelbstichig grüner Farbe; die der letzteren Lösung schlägt bald in Rot um.

0,0834 g gaben 0,0935 g $BaSO_4$ und 0,0574 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{18}OCl_2S_2$:		Gefunden:
S	15,22	15,4 %
Cl	16,83	17,02 „ .

2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-methan (XI, OH=H).

2 g des eben beschriebenen Carbinols wurden nach der von Kauffmann und Pannwitz[1]) angegebenen Methode reduziert, indem sie mit etwa 25 ccm absolutem Alkohol über-

[1]) Ber. 45, 766 (1912).

schichtet und unter Erwärmen mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt wurden. Die Flüssigkeit färbte sich hellkirschrot und nach kurzer Zeit war das Carbinol vollkommen gelöst. Nachdem ein Teil des Chlorwasserstoffs und Alkohols abdestilliert worden war, schied sich das 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlortriphenyl-methan in nahezu quantitativer Ausbeute ab. Nach dem Absaugen wurde es durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in schönen rhombischen Krystallen vom Schmp. 120—121° erhalten. In heißem Alkohol und Eisessig, sowie in kaltem Äther und Benzol ist die Verbindung leicht löslich. Von Eisessig–Schwefelsäure wird sie mit roter Farbe aufgenommen.

0,0916 g gaben 0,1066 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{18}Cl_2S_2$:		Gefunden:
S	15,8	16,0 %.

2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlortriphenyl-chlormethan (XI, OH=Cl).

In eine Mischung von 2 g 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlortriphenyl-carbinol und 15 ccm absolutem Äther wurde so lange trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich ein krystalliner Niederschlag abschied. Nach kurzem Stehen war die Abscheidung beendet. Die Krystalle wurden schnell abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Der Chlorwasserstoffester ist sehr unbeständig, schon nach wenigen Tagen tritt Zersetzung unter Rotfärbung ein, noch schneller zerfällt er an feuchter Luft. Im Gegensatz zum entsprechenden Carbinol erteilt er einer Lösung in Eisessig auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine rote Farbe. Der Ester schmilzt unscharf; bei 115° beginnt er unter Rotfärbung zu sintern und ist erst bei 126° vollkommen geschmolzen.

0,0858 g gaben 0,0895 g $BaSO_4$ und 0,0840 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{17}Cl_3S_2$:		Gefunden:
S	14,58	14,32 %
Cl	24,19	24,22 „ .

2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlortriphenyl-carbinol (XII).

Zu der aus 11 g Bromchlorphenyl-methylsulfid und 1,4 g Magnesiumspänen in 20 ccm absolutem Äther erhaltenen

Grignardschen Lösung wurde unter guter Kühlung eine Lösung von 5,5 g 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure-methylester (vgl. S. 12) in 25—30 ccm absolutem Äther tropfenweise zugefügt. Nach 1—2 stündigen Stehen in Eis hatte sich ein braunes Öl gebildet, das nach weiteren 1—2 Stunden fest wurde. Zur vollständigen Umsetzung wurde die Reaktionsmasse noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann unter guter Kühlung zunächst mit Eis zerlegt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf hinterblieb eine braune Masse, die zunächst durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle weiter gereinigt wurde. Aus heißem Benzol wurde das Carbinol in schönen, bei 181—182° schmelzenden Rhomben, aus heißem Alkohol in prismatischen Säulchen vom Schmp. 171—172° erhalten. Wurden die bei 171—172° schmelzenden Säulchen aus Benzol umkrystallisiert, so entstanden die bei 181—182° schmelzenden Rhomben, während die Umwandlung dieser in die niedriger schmelzende Form bisher nicht gelang. Das 2, 2′, 2″-Trimethyltrimercapto-5, 5′, 5″-trichlortriphenylcarbinol löst sich in heißem Äther, Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, leichter in Chloroform, Essigester und Benzol. Von Eisessig–Schwefelsäure oder Eisessig–Überchlorsäure wird es mit gelbgrüner Farbe aufgenommen, die bald in Gelb umschlägt und dann verschwindet.

Die Ausbeute betrug an rohem Carbinol 65%, an reinem 40%. Das beim Behandeln der Grignardschen Reaktionsmasse mit Wasserdampf erhaltene Destillat enthielt eine reichliche Menge 4-Chlorphenyl-methylsulfid.

0,1195 g gaben 0,1689 g $BaSO_4$ und 0,0998 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{19}OCl_3S_3$:		Gefunden:
S	19,2	19,41 %
Cl	21,2	20,66 „ .

2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlortriphenylmethan (XII, OH=H).

Die Verbindung wurde ebenfalls nach Kauffmann und Pannwitz hergestellt (vgl. S. 15). Sie krystallisiert aus Chloroform und Äther in farblosen Nadeln, die bei 125—126°

schmelzen. Mit Eisessig–Schwefelsäure gibt sie eine nur allmählich schwach grün werdende Lösung.

0,0812 g gaben 0,117 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{19}Cl_3S_3$:		Gefunden:
S	19,8	19,8 %.

2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlortriphenylchlormethan (XII, OH=Cl).

Die Lösung von 2 g Trimethyltrimercapto-trichlortriphenylcarbinol in möglichst wenig Chloroform wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, und aus der kirschroten Flüssigkeit der gewünschte Chlorwasserstoffester mit dem doppelten Raumteile absolutem Äther als weiße, krystalline Masse ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther wurden farblose, säulenartige Prismen erhalten, die sich bei 160° rot färben und bei 170° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig–Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwach grüner Farbe auf.

0,0943 g gaben 0,1285 g $BaSO_4$ und 0,1031 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{18}Cl_4S_3$:		Gefunden:
S	18,5	18,71 %
Cl	27,3	27,05 „ .

4-Chlorphenyl-methylsulfid (VIII).

Die bei der Herstellung der eben beschriebenen Methylmercapto-chlortriphenyl-carbinole beim Behandeln mit Wasserdampf erhaltenen Destillate wurden mit Äther ausgeschüttelt und die Auszüge über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers hinterblieb ein Öl, das bei der fraktionierten Destillation ein bei 170° siedendes farbloses Öl lieferte. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Die Analyse deutet darauf hin, daß es das 4-Chlorphenyl-methylsulfid ist.

0,3065 g gaben 0,4521 g $BaSO_4$.

Berechnet für C_7H_7ClS:		Gefunden:
S	20,2	20,3 %.

$d^{25°} = 1{,}2224$, $n_D^{25°} = 1{,}60234$, $M_D = 44{,}53$.

Über Thiophenole. IX.

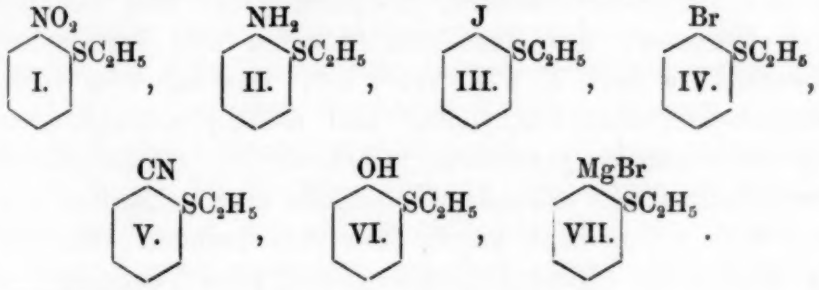
Über o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinole.

Von

K. Brand und **H. Stein.**

(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

Das für die Bereitung der o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinole nötige o-Nitrophenyl-äthylsulfid (I) stellten wir in ähnlicher Weise her wie o-Nitrophenyl-methylsulfid.[1]) Das dort verwandte Dimethylsulfat wurde durch Diäthylsulfat oder mit besserem Erfolge durch Bromäthyl ersetzt. In letzterem Falle wurde bei Wasserbadtemperatur in alkoholischer Lösung gearbeitet. Im Gegensatz zum o-Nitrophenyl-methylsulfid, das in schönen gelben Krystallen erhalten wurde, ist o-Nitrophenyl-äthylsulfid ein gelbes Öl. Mit Zink oder Eisen in Gegenwart von Kupferchlorid und Salzsäure liefert es o-Aminophenyl-äthylsulfid (II), dessen Überführung in o-Jodphenyl-äthylsulfid (III) keine Schwierigkeiten bereitete. Ersatz der Aminogruppe durch Brom oder Cyan nach Sandmeyer gelingt aber nur unter den von Brand und Stallmann[2]) angegebenen Bedingungen; neben o-Bromphenyl-äthylsulfid (IV) bzw. o-Cyanphenyl-äthylsulfid (V) entsteht o-Oxyphenyl-äthylsulfid (VI).



[1]) Brand, Ber. **42**, 3463 (1909); Brand u. Wirsing, Ber. **45**, 1757 (1912); **46**, 820 (1913).

[2]) Brand u. Stallmann, Ber. **54**, 1578 (1921).

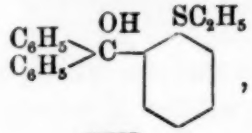
Zur Herstellung des o-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromids (VII) muß o-Bromphenyl-äthylsulfid vollständig rein, besonders auch frei von unverändertem o-Aminophenyl-äthylsulfid sein. Dieses entfernt man sicher durch nachhaltige Behandlung der ätherischen Lösung des o-Bromphenyläthylsulfids mit verdünnter Salzsäure. o-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid (VII) gibt mit Benzophenon das in farblosen Nädelchen krystallisierende o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinol (VIII), dessen Lösung in Eisessig auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure gelbgrüne Farbe annimmt. Von Zinkstaub und Eisessig wird das Carbinol zum o-Äthylmercapto-triphenyl-methan (VIII, OH=H), von trockenem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung ins o-Äthylmercapto-triphenyl-chlormethan (VIII, OH=Cl) verwandelt. Letzteres wird von konzentrierter Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung mit grüner Farbe aufgenommen.

Mit Benzoesäureester liefert o-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid (VII) o,o'-Diäthylmercapto-triphenyl-carbinol (IX), welches sich in Eisessig–Schwefelsäure und -Salzsäure ebenfalls mit grüner Farbe löst. Die Reduktion zum o,o'-Diäthyldimercapto-triphenyl-methan (IX, OH=H) gelang nicht mit Zink und Eisessig, wohl aber nach Kauffmann und Pannwitz[1]) mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung. Die Herstellung von o,o'-Diäthyldimercapto-triphenyl-chlormethan (IX, OH=Cl) gelang uns bisher überhaupt noch nicht.

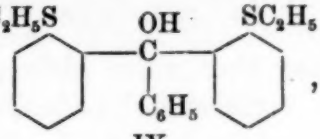
Den für das o,o',o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol (X) nötigen o-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester (XI) stellten wir aus o-Äthylmercapto-benzoesäure (XI, C_2H_5=H), erhalten aus o-Mercapto-benzoesäure, Natriumäthylat und Bromäthyl, durch Verestern mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure nach E. Fischer[2]) her. Das aus dem o-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester und o-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid gewonnene Carbinol (X) erteilt Eisessig-Schwefelsäure und -Salzsäure ebenfalls eine gelbgrüne Farbe, die jedoch schon nach kurzer Zeit verschwindet. Im Gegensatz zum o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol[3]) und

[1]) Ber. 45, 766 (1912).
[2]) Vgl. E. Fischer, Anleitg. z. Darstellg. org. Präparate.
[3]) Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] 107, 369 (1924).

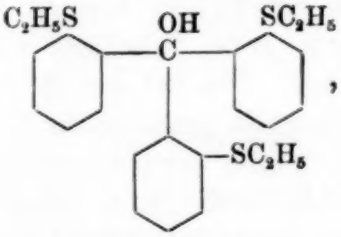
2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlortriphenyl-carbinol[1]) konnte das Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol nur in einer Form erhalten werden. Sowohl Zinkstaub und Eisessig als auch Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung führten das Carbinol (X) in eine feste spröde Masse über, die bisher noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte. o,o′,o″-Triäthyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (X, OH=Cl) konnte in Chloroform- oder Benzollösung in normaler Weise erhalten werden.



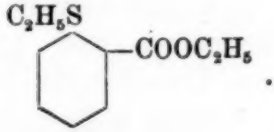
VIII.



IX.



X.



XI.

Versuchsteil.

o-Nitrophenyl-äthylsulfid (I).

30 g o,o′-Dinitrodiphenyldisulfid wurden nach dem Verfahren von Brand[2]) zu o-Nitrothiophenol-natrium reduziert. Nachdem das gesamte Dinitrodiphenylsulfid in Lösung gegangen war, und sich die Reaktionsflüssigkeit etwas abgekühlt hatte, wurde diese unter kräftigem Umschütteln durch einen langen Rückflußkühler mit 25 g Äthylbromid versetzt. Das 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade gekochte Gemisch wurde nach dem Abkühlen mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, worauf sich das o-Nitrophenyl-äthylsulfid als dunkelbraunes Öl auf dem Boden des Gefäßes absetzte. Es wurde im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßrige Schicht mit Äther ausgezogen und dieser Auszug zusammen mit dem zuerst abgelassenen Öl über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Vertreiben des

[1]) Brand u. Groebe, S. 17.
[2]) Ber. 42, 3463 (1909).

Äthers verbleibende Rückstand gab bei zweimaliger Destillation im Vakuum ein unter 10 mm Druck bei 172° kochendes dunkelgelbes Öl.

0,2644 g gaben 0,3351 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_9O_2NS$ (M. = 183,18):	Gefunden:
S 17,5	17,4 %.

$d^{18°} = 1{,}262$, $n_D^{18°} = 1{,}62126$, $M_D = 51{,}07$.

o-Aminophenyl-äthylsulfid (II).

Zu der über einer kleinen Flamme in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben erhitzten Mischung von 25 g o-Nitrophenyl-äthylsulfid, 5—10 g Kupfer-2-chlorid, 50 ccm Alkohol und 150 ccm Wasser wurden in kleinen Portionen 35 g Eisenpulver und 150 ccm rohe Salzsäure unter fortwährendem Umschütteln zugefügt. Die bei der Reaktion entstehende Wärme hielt die Flüssigkeit zunächst im Sieden und nur gegen Ende der Reduktion mußte erwärmt werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch etwas Zinkstaub zugefügt, der die Flüssigkeit durchsichtig machte, dann wurde mit starker Natronlauge stark übersättigt und das o-Aminophenyl-äthylsulfid mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Auszug nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und das erhaltene Öl im Vakuum rektifiziert. Unter 15 mm Druck ging das o-Aminophenyl-äthylsulfid als schwach gelbes Öl bei 144° über.

0,106 g gaben 0,1624 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{11}NS$ (M. = 153,20):	Gefunden:
S 20,9	21,04 %.

$d^{18°} = 1{,}087$, $n_D^{18°} = 1{,}60324$, $M_D = 48{,}43$.

o-Bromphenyl-äthylsulfid (IV).

10 g o-Aminophenyl-äthylsulfid wurden in einer Mischung von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung unter Eiskühlung in üblicher Weise mit Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumsulfatlösung wurde allmählich unter ständigem Umschwenken in eine auf 50—60° erwärmte Aufschwemmung von Kupfer-1-bromid (aus 25 g Kupfervitriol) in einer Lösung von 15 g Bromkalium in

wenig Wasser gegossen. Es schied sich eine schwarze harzige Masse ab. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit noch bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde sie mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Dem Destillat wurde das rotbraune Öl mit Äther entzogen, der Auszug zuerst mit verdünnter Natronlauge, bis diese farblos ablief, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen und schließlich über Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abtreiben des Äthers zurückgebliebene Öl ging unter 15 mm Druck bei 148° als farblose Flüssigkeit über.

0,1766 g gaben 0,1531 g AgBr.

Berechnet für C_8H_9SBr (M. = 217,092):	Gefunden:
Br 36,82	36,89 %.

$d^{18°} = 1{,}4224$, $n_D^{18°} = 1{,}60904$, $M_D = 52{,}85$.

o-Jodphenyl-äthylsulfid (III).

Die aus 10 g o-Aminophenyl-äthylsulfid erhaltene Diazoniumsulfatlösung wurde mit einer Lösung von 20 g Jodkalium in 40 ccm Wasser versetzt und die Mischung einige Zeit auf Eis gestellt. Dann wurde sie bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf 70—80° erwärmt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und das auf dem Boden sitzende dunkel gefärbte Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Der aus dem Destillat gewonnene Ätherauszug wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Befreien vom Äther im Vakuum rektifiziert. Das o-Jodphenyl-äthylsulfid kochte unter 40 mm Druck bei 181° und stellte eine schwach gelbliche Flüssigkeit dar.

0,1455 g gaben 0,1296 g AgJ.

Berechnet für C_8H_9SJ (M. = 264,09):	Gefunden:
J 48,06	48,2 %.

$d^{18°} = 1{,}677$, $n_D^{18°} = 1{,}65687$, $M_D = 57{,}92$.

o-Cyanphenyl-äthylsulfid (V).

Die aus 10 g o-Aminophenyl-äthylsulfid erhaltene Diazoniumsulfatlösung wurde unter kräftigem Umschütteln allmählich zu einer auf 60° erwärmten Aufschlämmung von Kupfer-1-cyanid (aus 25 g Kupfervitriol) in Wasser gegeben. Nach kurzem Er-

wärmen auf dem Wasserbade wurde die Harz enthaltende Mischung mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und das Nitril mit Wasserdampf überdestilliert. Das dem Destillat mit Äther entzogene gelbe Öl wurde nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium vom Äther befreit und ging bei der Destillation unter 15 mm Druck als farblose Flüssigkeit bei 170° über.

0,1458 g gaben 0,2096 g $BaSO_4$.

Berechnet für C_9H_9NS (M. = 163,19):		Gefunden:
S	19,63	19,74 %.

$d^{18°} = 1{,}110$, $n_D^{18°} = 1{,}58570$, $M_D = 49{,}33$.

o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinol (VIII).

1 g mit Bromäthyl und Äther aktivierte Magnesiumspäne wurden mit einer Lösung von 7 g o-Bromphenyl-äthylsulfid in 30 ccm absolutem Äther auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mäßig erwärmt. Nach einiger Zeit beginnt die Reaktion und nach etwa einer Stunde ist das gesamte Magnesium in Lösung gegangen. Die Reaktion gelingt aber nur mit einem völlig reinen und trockenen Bromphenyl-äthylsulfid. Die mit Eis gekühlte o-Äthylmercapto-phenyl-magnesiumbromidlösung wurde tropfenweise mit einer Lösung von 7 g Benzophenon in 20 ccm Äther versetzt. Das braune Reaktionsprodukt erstarrte bei 12 stündigem Stehen in Eis zu einer zähen Masse, die mit Eis zerlegt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf hinterblieb eine klebrige, zähe Masse, die beim Verreiben mit Alkohol zu kleinen Kryställchen gestand. Sie wurden abgesaugt und aus heißem Alkohol in schönen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 94° erhalten. In Wasser ist das Carbinol unlöslich, seine Löslichkeit in organischen Lösungsungsmitteln ähnelt der des o-Methylmercapto-triphenyl-carbinols. Die Lösung in Eisessig nimmt auf Zusatz von konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure satt gelbgrüne Farbe an.

0,1312 g gaben 0,0966 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}OS$:		Gefunden:
S	10	10,1 %.

o-Äthylmercapto-triphenyl-methan (VIII, OH=H).

In die siedende Lösung von 5 g Äthylmercapto-triphenyl-carbinol in 30 ccm Eisessig wurde nach und nach Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen, bis eine Probe der Lösung von konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr grün gefärbt wurde. Es wurde vom Zinkstaub abfiltriert, dieser noch einmal mit Eisessig ausgekocht, und das zweite Filtrat mit dem ersten vereinigt. Beim Erkalten schieden sich mit Zinkacetat vermischte Krystalle des o-Äthylmercapto-triphenyl-methans ab. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser vom Zinkacetat befreit und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. So wurden farblose feine Nadeln vom Schmp. 52° mit den Eigenschaften der entsprechenden Methylmercaptoverbindungen erhalten.

0,1642 g gaben 0,1268 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}S$:		Gefunden:
S	10,53	10,6 %.

o-Äthylmercapto-triphenyl-chlormethan (VIII, OH=Cl).

In die Lösung von 2 g o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinol in 20 ccm absolutem Äther wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die zunächst nur an der Gaseintrittsstelle auftretende satte, grüne Farbe teilte sich bald der ganzen Flüssigkeit mit und nach kurzer Zeit setzte sich der Chlorwasserstoffester in farblosen Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther zeigte die Verbindung den Schmp. 117°.

0,1192 g gaben 0,0493 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}ClS$:		Gefunden:
Cl	10,5	10,23 %.

o,o'-Diäthyldimercapto-triphenyl-carbinol (IX).

Die aus 7 g o-Bromphenyl-äthylsulfid, 1 g Magnesium und Äther erhaltene Lösung wurde unter guter Kühlung mit Eis tropfenweise mit einer Lösung von 3 g Benzoesäureäthylester in 10 ccm Äther versetzt. Jeder einfallende Estertropfen erzeugte einen weißen Niederschlag, der sich aber im Äther sofort wieder löste. Nach 12 stündigem Stehen hatte die Reaktionsflüssigkeit eine sirupartige Masse abgeschieden, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrte. Sie wurde mit Eis

zerlegt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt. Das im Kolben verbliebene zähflüssige Öl erstarrte nach dem Abgießen des Wassers und Verreiben mit Alkohol zu einer feinen Krystallmasse. Sie wurde abgesaugt und, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 124° erhalten. Das Diäthyldimercapto-triphenyl-carbinol zeigt ähnliche Eigenschaften wie die entsprechende Methylmercaptoverbindung.

0,134 g gaben 0,164 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{23}H_{24}OS_2$:		Gefunden:
S	16,85	16,8 %.

o,o'-Diäthyldimercapto-triphenyl-methan (IX, OH=H).

Die Verbindung wurde nach den Angaben von Kauffmann und Pannwitz (s. o.) durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 5 g Diäthyldimercapto-triphenyl-carbinol in 50 ccm Alkohol dargestellt. Die Reaktionsflüssigkeit nahm hierbei eine rote Farbe an und schied beim Erkalten die gesuchte Verbindung in farblosen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 98° schmolzen.

0,1148 g gaben 0,1476 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{23}H_{24}S_2$:		Gefunden:
S	17,6	17,66 %.

o,o',o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol (X).

Der für die Darstellung dieses Carbinols nötige o-Äthylmercapto-benzoesäureester wurde aus technischer Thiosalicylsäure nach den in der Literatur vorliegenden Angaben[1]) bereitet.

20 g Thiosalicylsäure wurden mit 50 ccm Alkohol und einer Lösung von 6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol übergossen und die entstandene Lösung nach Zusatz von 25 g Äthylbromid eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die aus der erkalteten Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von Wasser mit Salzsäure ausgefällte Äthylmercapto-benzoesäure

[1]) P. Friedländer, Ann. Chem. **351**, 390—420 (1906); L. Gattermann, Ber. **32**, 1150 (1899); Höchster Farbwerke, D.R.P. 197520; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1748.

wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in den bei 134° schmelzenden Blättchen erhalten.

Zur Herstellung des o-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylesters wurde die rohe Säure trocken gesaugt, in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3—4 Stunden lang gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keinen festen Niederschlag mehr gab. Die erkaltete und mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit setzte den Ester als dunkelbraunes Öl ab, das mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers im Vakuum rektifiziert wurde. Der o-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester ging gemäß den Angaben der Höchster Farbwerke (s. o.) unter 10 mm Druck bei 152° als ganz schwach gelbstichiges Öl über, das beim Abkühlen mit Eis allmählich erstarrte und bei 28° wieder schmolz.

0,131 g gaben 0,1468 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2S$ (M. = 210,23):		Gefunden:
S	15,24	15,4 %.

$d^{30°} = 1{,}118$, $n_D^{30°} = 1{,}56309$, $M_D = 61{,}06$.

3,5 g dieses Esters wurden nach dem Mischen mit 10 ccm absolutem Äther tropfenweise zu der aus 1 g Magnesium, 7 g o-Bromphenyl-äthylsulfid und Äther erhaltenen Grignardschen Lösung, welche stark mit Eis gekühlt wurde, gegeben. Nach eintägigem Stehen in Eis hatte die Reaktionsmischung eine braune Masse abgeschieden, die nach dem Zerlegen mit Eis und Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Der im Kolben verbliebene Rückstand schied bei Zusatz von Äther das o,o′,o″-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol in schönen farblosen Kryställchen aus, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 96° schmolzen. Es zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die anderen Carbinole, seine Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure grün, doch verschwindet diese Farbe schon nach kürzester Frist.

0,1234 g gaben 0,1968 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{25}H_{28}OS_3$:		Gefunden:
S	21,83	21,9 %.

Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub oder mit Alkohol und Chlorwasserstoff lieferte das Carbinol bisher nur eine feste, spröde Masse, die noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

o,o′,o″-Triäthyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (X, OH=Cl).

Die durch eine Kältemischung gut gekühlte Lösung von 2 g o,o′,o″-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol in wenig Chloroform wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die anfangs grüne Farbe der Lösung schlug später in Rot um. Nach zweistündigem Einleiten wurde die Reaktionsflüssigkeit mit absolutem Äther überschichtet, und nach längerem Stehen im Exsiccator krystallisierte aus ihr der Chlorwasserstoffester aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig Chloroform mit viel Äther schmolz das o,o′,o″-Triäthyltrimercapto-triphenyl-chlormethan bei 134°.

0,1124 g gaben 0,0338 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{27}ClS_3$:		Gefunden:
Cl	7,73	7,44 %.

Gießen, Chem. Labor. der Hessischen Landes-Universität.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.

3. Über die Nitrofenchone und einige ihrer Umwandlungen.

Von

S. Nametkin.

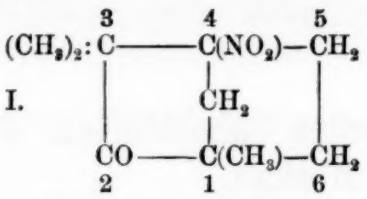
(Eingegangen am 8. November 1923.)

M. Konowaloff[1]) zeigte, daß man bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf einige alicyclische Ketone, wie Menthon, Fenchon u. a., neben den Oxydationsprodukten auch die entsprechenden Nitroverbindungen, die Nitroketone, erhält. Da die Verbindungen dieser letzteren Reihe bisher noch wenig untersucht sind, versuchten wir an dem Beispiel der Nitrofenchone dieses Kapitel zu ergänzen. Die Anwendung von M. Konowaloffs Methode auf Fenchon mußte zugleich neue Tatsachen für die Charakterisierung dieses wichtigen bicyclischen Systems ergeben.

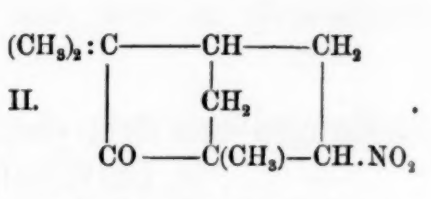
Die wichtigsten Produkte der Umsetzung von Fenchon mit verdünnter Salpetersäure sind zwei Nitroketone — ein sekundäres und ein tertiäres —, die schon von M. Konowaloff früher erhalten worden sind, und zwei dreibasische Säuren: Isocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure; die letztere kann als das Produkt der fortschreitenden Oxydation der ersteren angesehen werden. Wenn man für Fenchon die Formel von Semmler annimmt und die schon früher von M. Konowaloff gemachte Voraussetzung in Betracht zieht, wonach die beim Nitrieren und Oxydieren mit Salpetersäure erhaltenen Reaktionsprodukte in genetischer Beziehung zu-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 953 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, I, 282.

einander stehen, so gelangt man für die Nitrofenchone zu den folgenden Strukturformeln:



Tertiäres Nitrofenchon



Sekundäres Nitrofenchon

Die nähere Untersuchung der Nitrofenchone lieferte in der Tat reichliches neues Material zur Charakterisierung des Systems des Fenchons und gab Gelegenheit, zwei neue interessante Fälle der Aufspaltung dieses bicyclischen Systems unter milden Reaktionsbedingungen festzustellen.

Tertiäres Nitrofenchon (I). Die Bildung des tertiären Nitrofenchons bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Fenchon ist insofern von Interesse, als die Nitrogruppe hier dasselbe Wasserstoffatom des Fenchons ersetzt, das bei bicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen (auch bei Fenchan) gegen das gleiche Reagens vollständig indifferent bleibt.[1]) Noch interessanter als die tertiäre Nitroverbindung selbst ist ihr Reduktionsprodukt, das keinen Stickstoff mehr enthält und das von M. Konowaloff als Oxyfenchon bezeichnet wurde.

Es gelang uns nachzuweisen, daß diese Verbindung kein Oxyketon, wie es M. Konowaloff angenommen hatte, sondern ein Diketon von der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ ist. Diese unsere Behauptung wird durch die folgenden Tatsachen bewiesen:

1, Die Molekularrefraktion des sog. Oxyfenchons nähert sich mehr der eines Diketons als eines Oxyketons.

2. Das „Oxyfenchon" zeigte sich unfähig zur Esterbildung.

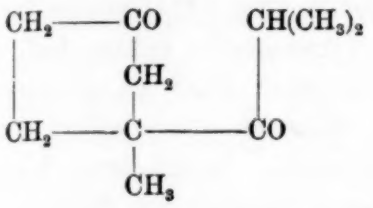
3. Mit Semicarbazid gibt „Oxyfenchon" ein Disemicarbazon, mit Hydroxylamin Dioxim.

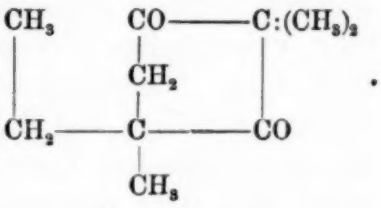
4. Bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung addiert Oxyfenchon vier Wasserstoffatome und gibt das entsprechende Glykol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}(OH)_2$, das sich leicht in das zugehörige Oxyd verwandeln läßt.

---

[1]) S. Nametkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 405, 409, 414, 425, 1590 (1915); Chem. Zentralbl. **1916**, I, 884; II, 253.

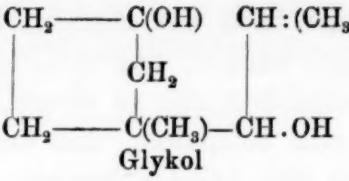
Bei der Beantwortung der Frage nach der Konstitution des „Oxyfenchons“ muß berücksichtigt werden, daß man sich seine Entstehung aus tertiärem Nitrofenchon nur so vorstellen kann, daß das bicyclische System sich aufspaltet, und dabei in ein monocyclisches übergeht. Da sich das Oxyfenchon als optisch aktiv erwies, muß man annehmen, daß sich die Spaltung des Fenchonsystems an der Stelle 3—4 oder 4—5 vollzieht. Daher muß dem „Oxyfenchon“ eine der folgenden Strukturformeln zukommen:

III. 

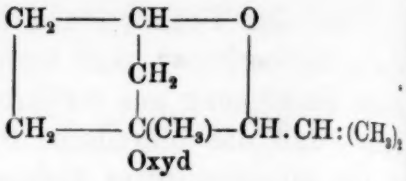
IV. 

Zur endgültigen Entscheidung der Frage der Struktur des „Oxyfenchons“ erscheint das Studium des Verlaufes der Oxydation am zweckdienlichsten. Einige Vorversuche in dieser Richtung lieferten uns jedoch keine entscheidenden Resultate; weitere Untersuchungen waren wir aber genötigt, bis auf bessere Zeiten zu verschieben, da das Ausgangsmaterial gegenwärtig zu schwer zugänglich war.

Es kann aber die Frage nach der Struktur des „Oxyfenchons“ auch von einem anderen Standpunkte aus behandelt werden. Der zweiwertige Alkohol, der bei der Reduktion des Oxyfenchons entsteht, muß laut der ersten Formel (III) ein γ—δ-, laut der zweiten (IV) ein β—γ-Glykol sein. Aus theoretischen Gründen ist es zu erwarten, daß diese beiden Alkohole verschiedene Neigung zur Bildung der betreffenden Oxyde zeigen; daher kann die Frage nach der gegenseitigen Lage der beiden Hydroxylgruppen im Glykol und damit zugleich nach der Struktur des „Oxyfenchons“ mit großer Wahrscheinlichkeit entschieden werden. Das Glykol zeigte sehr große Neigung zur Oxydbildung. Demgemäß muß man diejenige Stellung der beiden Hydroxylgruppen vorziehen, die die Oxydbildung am meisten begünstigt, also die γ—δ-Lage (III). Es müssen also dem dem „Oxyfenchon“ entsprechenden Glykol und seinem Oxyd folgende Strukturformeln zugeschrieben werden:

V. 

Glykol

VI. 

Oxyd

Unberührt von der endgültigen Entscheidung der Frage über die Konstitution dieser Verbindungen bleibt folgendes Hauptergebnis unserer Untersuchung des „Oxyfenchons“: das beständige System des Fenchons wird durch den Ersatz seines einzigen tertiären Wasserstoffs durch eine NO_2-Gruppe in eine sehr unbeständige Verbindung verwandelt: schon bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur wird es durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure teilweise aufgespalten und in ein monocyclisches System verwandelt. Somit liegt hier ein neuer Fall einer Aufspaltung dieses bicyclischen Systems vor, analog der Spaltung der Systeme des Fenchons und des Camphenilons durch die Einwirkung von Natriumamid. Es erscheint bemerkenswert, daß die Richtungen der Spaltung eine gewisse Analogie besitzen; in beiden Fällen erfolgt die Spaltung in nächster Nähe der Gruppe $=C(CH_3)_2$, wodurch die besondere Unbeständigkeit des bicyclischen Systems an diesem Orte — unter den gegebenen Bedingungen — erwiesen wird.

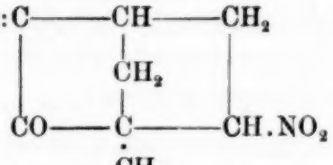
Sekundäres Nitrofenchon (II). Dieses Nitroketon war bislang nur sehr mangelhaft untersucht; es fehlte sogar eine vollständige Analyse der Verbindung. Durch unsere Untersuchungen ist diese Lücke in weitem Maße ausgefüllt worden. Das sekundäre Nitrofenchon wurde analysiert, seine physikalischen Konstanten festgestellt und eine Reihe von chemischen Umwandlungen dieser Verbindung studiert.

Seinen Eigenschaften nach erwies es sich als eine typische sekundäre Nitroverbindung. Es löst sich vollständig in Alkalien, die alkalische Lösung gibt die charakteristische rote Färbung mit Eisenchlorid (Reaktion von M. Konowaloff), sowie die Reaktion von V. Meyer auf Pseudonitrole; mit Brom behandelt, gab dieselbe Lösung ein sehr beständiges Bromnitrofenchon; Permanganat wurde durch die alkalische Lösung der Nitroverbindung momentan entfärbt. Das sekundäre Nitrofenchon scheidet sich aus seiner alkalischen Lösung schon in der Kälte bei Zusatz der theoretischen Menge Salzsäure wieder aus. Alle

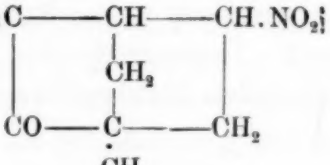
diese Eigenschaften verdienen besonders betont zu werden, da hierdurch gezeigt wird, daß sich in diesem Falle die Nitroverbindung als beständig erweist, und nicht die Isonitroverbindung, wie es für die erstbekannten, allerdings wohl primären Nitroketone gezeigt wurde (A. Lukas[1]), Hantzsch und Veit[2]).

Als besonders interessant erwies sich das Verhalten des sekundären Nitrofenchons gegenüber Reduktionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, Zink und Essigsäure, Zinnchlorür. Auch hier war das einzige Reduktionsprodukt, unabhängig von den Reduktionsbedingungen, eine Verbindung, die keinen Stickstoff mehr enthält; und zwar erwies sie sich in diesem Falle als eine Ketonsäure, $C_9H_{15}OCO_2H$, deren Bildung man sich nicht anders vorstellen kann, denn als Resultat einer Spaltung des bicyclischen Systems, unter Übergang in eine monocyclische Verbindung. Die Frage bezüglich des Ortes, an dem die Spaltung stattfindet, ist in erster Linie mit der Frage nach der Konstitution des sekundären Nitrofenchons eng verknüpft.

Von den drei möglichen Formeln für ein sekundäres Nitrofenchon erscheinen folgende zwei als die wahrscheinlichsten:

VII. 

β-Nitrofenchon

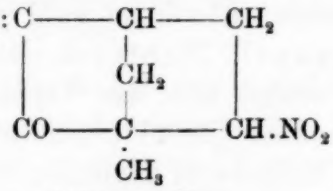
VIII. 

γ-Nitrofenchon

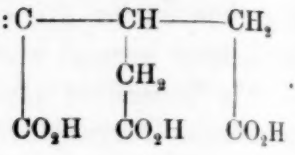
Berücksichtigt man aber, daß die Nitrierung von organischen Verbindungen mit der nachfolgenden Entstehung von deren Oxydationsprodukten verbunden ist, so kann man leicht beweisen, daß die zweite der angeführten Formeln unmöglich ist. Tatsächlich zeigten auch schon Gardner und Cockburn[3]), daß man durch dauerndes Kochen von Fenchon mit konzentrierter Salpetersäure unter anderen Reaktionsprodukten die Isocamphoronsäure erhält. Dieselbe Säure wird, wie schon oben erwähnt, auch durch Behandlung von Fenchon mit verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es ist klar, daß die Bildung

[1]) Ber. **32**, 600, 3179 (1899).
[2]) Ber. **32**, 607 (1899).
[3]) Journ. Chem. Soc. **73**, 708 (1898).

von Isocamphoronsäure nur mit der ersten der beiden oben angeführten Formeln des Nitrofenchons im Einklange steht, keineswegs aber mit der zweiten.

IX. 

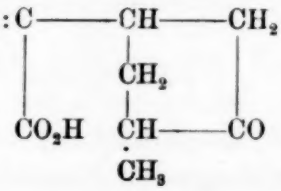
β-Nitrofenchon

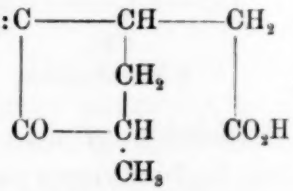
X. 

Isocamphoronsäure

Die Frage nach der Konstitution der Ketonsäure, die durch Reduktion des β-Nitrofenchons gebildet wird, erweist sich als viel komplizierter. Hierüber können vorläufig bloß einige Vermutungen ausgesprochen werden.

Da die Oxydation des Fenchons durch Salpetersäure einerseits, und die Reduktion des β-Nitrofenchons andererseits in saurer Lösung verlaufen, so könnte man annehmen, daß die Spaltung des bicyclischen Systems des Fenchons in diesen beiden Fällen anfänglich sich analog vollzieht. Wäre dies aber der Fall, so ist es klar, daß die Ketonsäure $C_9H_{15}OCO_2H$ in genetisch naher Beziehung zu der Isocamphoronsäure stehen muß. Demgemäß kann unserer Ketonsäure nur eine der beiden folgenden Strukturformeln zugeschrieben werden:

XI. 

XII. 

Die Carbonylgruppe steht zur Carboxylgruppe in beiden Formeln in derselben Ortsbeziehung (δ—ε). Um so größere Schwierigkeiten bietet die endgültige Entscheidung der Frage, welche von diesen beiden Formeln (XI oder XII) der durch Reduktion des β-Nitrofenchons sich bildenden Ketonsäure entspricht. Hierfür fehlen vorläufig die experimentellen Unterlagen. Aber alle unsere Kenntnisse über den Übergang des bicyclischen Systems des Fenchons in ein monocyclisches System nötigen uns, die erstere Formel (XI) vorzuziehen. Alle bisher erworbenen Erfahrungen weisen nämlich darauf hin, daß gerade die Hälfte des bicyclischen Fenchonsystems, die

neben der Carbonyl- die $C(CH_3)_2$-Gruppe enthält, zur Spaltung besonders geneigt ist: hier findet, wie schon längst von Semmler[1]) gezeigt worden ist, die Spaltung des Fenchons unter Einwirkung von Natriumamid statt; hier erfolgt anscheinend die Aufspaltung des Fenchonsystems bei der Bildung des Oxyfenchons aus dem tertiären Nitrofenchon (vgl. oben); man darf also wohl annehmen, daß an dieser Stelle auch der Übergang des bicyclischen β-Nitrofenchonsystems in eine monocyclische Ketonsäure sich vollzieht. Weitere Versuche müssen zeigen, inwieweit diese Vermutungen der Wirklichkeit entsprechen.

Experimenteller Teil.

I. Über das tertiäre Nitrofenchon und sein Reduktionsprodukt „Oxyfenchon".

Mitbearbeitet von Frl. **W. Chochrjakoff.**

Die Nitrierung des Fenchons und die Trennung der beiden Nitrofenchone — des sekundären vom tertiären — ist von M. Konowaloff ausführlich beschrieben worden (a. a. O.). Ihren Angaben gemäß unterwarfen wir eine größere Menge von Fenchon der Nitrierung bei 130—135°, und zwar erhitzten wir mehr als 250 Einschmelzröhren, die je 10 ccm Fenchon und 40 ccm Salpetersäure (D. 1,1) enthielten. Die Menge des Fenchons, das nicht in Reaktion tritt und wieder zurückgewonnen wird, hängt von der Temperatur und vom Drucke (also auch von der Länge der Röhre) ab und ist sehr veränderlich. Wir erhielten bei einem unserer erfolgreichsten Versuche aus 78 Röhren 50 g des tert. und 23 g des sek. Nitrofenchons; außerdem wurden 460 g Fenchon wiedergewonnen. Bei anderen Versuchen erreichte die Ausbeute an Nitroverbindungen kaum die Hälfte jener Mengen.

Tertiäres Nitrofenchon, $C_{10}H_{15}O.NO_2$ (I).

Das nach Abtrennung des sek. Nitrofenchons auf Ton getrocknete rohe tert. Nitrofenchon schmolz bei 95—96°. Nach

---

[1]) Ber. 39, 2578 (1906).

dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol (1 Teil) und Petroleumäther (4 Teile) schmolz es genau bei 96,5°.

Das tertiäre Nitrofenchon löst sich beim Kochen auf dem Wasserbade in alkoholischem Kali, wird aber durch Wasser restlos und mit demselben Schmelzpunkt wieder abgeschieden. Eine Alkoholatlösung wirkt ebenso.

„Oxyfenchon", $C_{10}H_{16}O_2$ (III).

Durch Reduktion des tert. Nitrofenchons mit Zinn und Salzsäure wird als Hauptprodukt „Oxyfenchon" gewonnen. Es wurde mit Wasserdämpfen abdestilliert, durch Kaliumcarbonat ausgeschieden und hernach im Vakuum destilliert. Es wurde ein farbloses, ziemlich schweres, angenehm riechendes Öl erhalten. Bei längerem Stehen färbt es sich allmählich dunkel. Seine physikalischen Konstanten:

Sdp. 126,5—127° (11 mm); $d_4^{20} = 1{,}0028$; $n_{20} = 1{,}4641$.

Mol.-Refr. Ber. für Diketone $C_{10}H_{16}O_2$: 46,20 Gefunden: 46,27.

Ber. für Ketonalkohol $C_{10}H_{16}O_2$: 45,52 (F. Eisenlohr).

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (p = 10,51%): $\alpha = -3{,}97°$ (l = 1 dm); $[\alpha]_D = -46{,}59°$.

0,1216 g gaben 0,3169 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	71,37	71,08%
H	9,59	9,57 „ .

Zur näheren Charakterisierung dieser Verbindung mußte vor allem die Frage wegen der Anwesenheit der Hydroxylgruppe klargelegt werden. Zu diesem Zwecke wurde „Oxyfenchon" mit Essigsäureanhydrid in der Wärme behandelt; dabei wurde aber das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

0,1262 g gaben 0,3300 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.
Gefunden: C 71,30; H 9,70%.

Ebenso erfolglos erwies sich der Versuch, durch Erwärmen von „Oxyfenchon" mit Phtalsäureanhydrid ein Phtalsäurederivat zu erhalten. Auch hierbei blieb das „Oxyfenchon"

unverändert. Somit ist festgestellt, daß das „Oxyfenchon“ keine Hydroxylgruppe enthält.

Disemicarbazon, $C_{10}H_{16}(N.NHCONH)_2$.

Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von Oxyfenchon (1 Mol.) und essigsaurem Semicarbazid (2 Mol.) entsteht ziemlich rasch ein farbloser, feinkrystallinischer, sogar in heißem Methylalkohol sehr schwer löslicher Niederschlag. Die aus viel siedendem Alkohol umkrystallisierte Substanz zersetzte sich bei 220° ohne zu schmelzen. Ihre Analyse zeigte, daß sie ihrem Gehalt an Stickstoff nach dem Disemicarbazon viel näher steht als dem Monosemicarbazon:

0,0974 g gaben 24,8 ccm N bei 18° und 740,7 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}(N.NHCONH_2)_2$:	Gefunden:
N 29,78	28,49 %.

(Berechnet für $C_{10}H_{16}O(N.NHCONH_2)$: N 18,69 %.)

Als wir den Versuch mit der $1^1/_2$ fachen Menge Semicarbazid wiederholten, lag der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes dem des Disemicarbazons noch näher.

I. 0,0973 g gaben 25,4 ccm N bei 21° und 747,4 mm.
II. 0,0995 g „ 25,8 ccm N bei 22° „ 754 mm.

Gefunden: N I. 29,07; II. 29,02 %.

Der Unterschied von 0,7 % ist wohl durch einen geringen Gehalt an Monosemicarbazon zu erklären.

Dioxim, $C_{10}H_{16}(NOH)_2$.

Ganz analoge Resultate wurden auch durch die Behandlung des „Oxyfenchons“ mit Hydroxylamin erhalten. Auch hierbei entstand das Dioxim statt des Monoxims. Die Reaktion verlief in einer Methylalkohollösung unter den üblichen Bedingungen. Nach sechsstündigem Erwärmen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt; es schied sich hierbei eine feste Substanz aus, die in Methylalkohol leicht löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol wurden feine Nädelchen vom Schmp. 123—124° erhalten.

0,0782 g gaben 10,1 ccm N bei 22,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}(NOH)_2$:	Gefunden:
N 14,14	14,35 %.

Glykol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$.

8 g Oxyfenchon wurden in absolutem Alkohol durch einen Überschuß von metallischem Natrium reduziert. Während des Reaktionsverlaufes färbte sich die Lösung gelb, darauf rot, dunkel violett und schließlich wieder gelb. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Salzsäure neutralisiert, und Alkohol und Wasser teilweise unter vermindertem Druck abdestilliert. Das ausgeschiedene klebrige Öl wurde in Äther aufgenommen, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum destilliert. Bis 100° ging in geringer Menge eine bewegliche, leicht flüchtige, nach einem Oxyd riechende Substanz über; darauf wurden 6 g einer farblosen, dicklichen Flüssigkeit aufgefangen. Siedepunkt des Glykols unter 11 mm Druck 151—152°.

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (p = 11,24%): $\alpha = +4{,}19°$ (l = 1 dm); $\alpha_D = +44{,}54°$.

0,1864 g gaben 0,4746 g CO_2 und 0,1926 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	69,77	69,44 %
H	11,63	11,56 „ .

Hieraus erhellt, daß der Übergang des „Oxyfenchons“ in das entsprechende Glykol mit der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen begleitet ist. Wenn das „Oxyfenchon“ ein Diketon ist, und nicht ein Ketonalkohol, wie es von M. Konowaloff angenommen wurde, so ist diese Wasserstoffaufnahme auch vorauszusehen.

Acetylderivat des Glykols, $(CH_3CO_2)_2C_{10}H_{18}$.

1 g Glykol wurde bei Zimmertemperatur mit Acetylchlorid behandelt. Nach zwölf Stunden wurden Essigsäure und überschüssiges Acetylchlorid im Vakuum abdestilliert. Das Acetylderivat erwies sich als farblose, bewegliche und fast geruchlose Flüssigkeit.

Sdp_{12} 152—153°; $d_4^{20} = 1{,}0189$; $n_{20} = 1{,}4530$.

Mol.-Refr. Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$:	Gefunden:
67,96	67,91.

0,1042 g gaben 0,2516 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{24}O_4$:		Gefunden:
C	65,62	65,85 %
H	9,38	9,37 „ .

Das Oxyd $C_{10}H_{18}O$.

Wie oben erwähnt, entsteht das Oxyd in geringer Menge schon bei der Vakuumdestillation des Rohglykols, und zwar besonders, wenn das Glykol durch Natriumsulfat getrocknet worden ist. Das Oxyd bildet sich noch leichter aus dem Glykol durch mäßig verdünnte Schwefelsäure.

Erwärmt man das Glykol auf dem Wasserbade mit der dreifachen Menge 50 prozent. Schwefelsäure, so löst es sich rasch, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit dunkler färbt. Wir ließen die Temperatur des Gemisches nicht über 50—60° steigen, und zwar 10 Minuten lang. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und das mit Wasserdampf übergetriebene Öl fraktioniert.

Bei der ersten Destillation siedete die Hauptmenge bei 169—180° und war merklich uneinheitlich, was leicht zu erklären ist, da die Abspaltung von Wasser in verschiedenen Richtungen verlaufen kann, kann sie doch zur Bildung des Oxyds, von ungesättigten Alkoholen und von Kohlenwasserstoffen führen. Infolgedessen wurde die Fraktion 169—180° in der Kälte mit einprozentigem Kaliumpermanganat oxydiert, wobei die Mengen so gewählt wurden, als sollte die Hälfte der Substanz in Reaktion treten. Bei 0° verlief die Oxydation sehr langsam. Nach einer Stunde wurde das unveränderte Permanganat reduziert, das Oxyd mit Wasserdampf abdestilliert, fraktioniert und nochmals der gleichen Behandlung mit Kaliumpermanganat unterworfen.

Bei jeder neuen Fraktionierung war immer noch eine höher siedende, mit Alkalimetallen reagierende Beimengung wahrnehmbar. Infolgedessen wurde die Substanz längere Zeit mit Kalium gekocht, destilliert und die Behandlung wiederholt. Diesmal lag die Siedetemperatur in sehr engen Grenzen. Es wurde 1 g Oxyd erhalten.

$Sdp._{749}$ 171—172°; $d_4^{20} = 0{,}8985$; $n_{20} = 1{,}4478$.

Mol.-Refr.	Ber. für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
	45,62	45,90.

0,1517 g gaben 0,4346 g CO_2 und 0,1613 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:
C	77,85	78,13 %
H	11,76	11,90 „ .

Das Oxyd ist eine farblose Flüssigkeit, die in der Kälte gegen Permanganat beständig ist und einen angenehmen, an Cineol erinnernden Geruch hat.

Wie schon erwähnt, werden bei der Behandlung des Glykols mit Schwefelsäure außer dem Oxyd auch andere Reaktionsprodukte erhalten. So war ein ungesättigter Alkohol in der Fraktion, die höher wie 180° siedet, zu erwarten. Faktisch wurde bei der Fraktionierung dieses Teils eine Substanz vom $Sdp._{770}$ etwa 190—195° gefunden. Mangel an Material verhinderte aber ihre nähere Untersuchung.

II. Über das sekundäre Nitrofenchon und einige seiner Derivate.

Mitbearbeitet von Frl. **K. Lübowzoff.**

Sekundäres Nitrofenchon, $C_{10}H_{15}ONO_2$.

Die Nitroverbindung wurde nach der Vorschrift von M. Konowaloff erhalten (a. a. O.). Bei langsamer Krystallisation aus Petroleumäther scheidet sich das Nitrofenchon in einige Zentimeter langen, farblosen Nadeln aus, bei rascher Abkühlung der Lösung in feinsten Nädelchen vom Schmp. 88°.

0,1213 g gaben 0,2701 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.
0,2048 g „ 14 ccm N bei 23° und 742 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_3$:		Gefunden:
C	60,87	60,73 %
H	7,67	7,75 „
N	7,11	7,48 „ .

Optisches Drehungsvermögen in Benzollösung (p = 9,14%):

$$\alpha = -3{,}49 \ (l = 1 \text{ dm}); \ [\alpha]_D = -42{,}88.$$

Das sekundäre Nitrofenchon ist leicht in Äther, Alkohol, Aceton löslich, schwerer in Petroleumäther, besonders in der Kälte. Es löst sich vollständig in Alkali. Die theoretische Menge Salzsäure scheidet aus solcher Lösung, sogar bei guter Kühlung, das gleiche Nitrofenchon vom Schmp. 88° aus. Alkalische Lösungen des sekundären Nitrofenchons geben mit Eisenchlorid eine charakteristische Rotfärbung (M. Konowaloffs Reaktion), ebenso die Reaktion von V. Meyer auf Pseudonitrole. Dagegen gibt die Nitroverbindung selbst keine Färbung in Äther-

lösung mit Eisenchlorid und entfärbt nur sehr langsam eine Acetonlösung von Kaliumpermanganat. In Bezug auf die erwähnten beiden Reaktionen muß die Nitroverbindung als eine typische Nitro-, nicht aber Isonitro-Verbindung betrachtet werden. Ähnliche Verhältnisse liegen bei einem anderen, schon lange bekannten Nitroketon — dem α-Nitrocampher[1]) — vor.

Brom-nitrofenchon, $C_{10}H_{14}OBrNO_2$.

Zu der alkalischen Lösung von 1 g sekundärem Nitrofenchon wurde die theoretische Menge Brom (0,34 ccm) hinzugegeben. Sofort schied sich die Bromnitroverbindung als flockiger Niederschlag aus. Farblose Täfelchen aus Alkohol; Schmp. 53°.

Brombestimmung: 0,1640 g gaben 0,1119 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{16}BrNO_3$:		Gefunden:
Br	28,95	29,04 %.

W. Wislicenus und H. Göz[2]) haben gezeigt, daß einige Bromnitroverbindungen beim Erwärmen Stickoxyd und Brom abgeben und sich in die entsprechenden Ketone umwandeln. Unser Bromnitrofenchon wurde dabei nicht verändert und zwar weder nach einstündigem Erwärmen in Toluollösung bis auf 110°, noch im Kohlensäurestrom bei Temperaturen bis 150°; es konnte nur eine geringe Verharzung beobachtet werden.

Reduktion des sekundären Nitrofenchons.

Wir reduzierten das sek. Nitrofenchon mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung, mit Zinn in salzsaurer Lösung und mit Zinnchlorür. Das Resultat war immer das gleiche: der Stickstoff schied sich annähernd vollständig als Ammoniak ab; das Hauptprodukt konnte nur aus der sauren Lösung beim Ausschütteln mit Äther erhalten werden. Nach Abdestillieren des

---

[1]) Vgl. besonders Lowry, Journ. Chem. Soc. **73**, 986. In späteren Aufsätzen kommt der Verfasser zu der Ansicht, daß in Lösungen (z. B. Benzol) ein Gleichgewicht der beiden Formen des α-Nitrocamphers vorliege, der Nitro- und der Isonitroverbindung. In freiem Zustande wurde jedoch die letztere Modifikation nicht erhalten. Vgl. Journ. Chem. Soc. **83**, 953 (1903).

[2]) Ber. **44**, 3491 (1911).

Lösungsmittels hinterbleibt eine sirupartige, nicht krystallisierbare Masse.

Die Ketonsäure, $C_9H_{15}OCO_2H$.

Beim Destillieren des Rohproduktes der Reduktion des sek. Nitrofenchons hinterbleibt der größte Teil als feste, harzartige, dunkelgelbe Masse. Ein geringer Teil geht über. Der Siedepunkt dieses Anteils ist 187° bei 17 mm. Das Destillat erstarrt im Vorstoß zu einer farblosen Krystallmasse.

Ein Gemisch von trockenem Äther und Petroleumäther (1:2) extrahiert beim Erwärmen aus dem Rohprodukt dieselbe krystallinische Verbindung. Aus Petroleumäther mit geringem Zusatz von Äther umkrystallisiert, begann die Substanz bei 73° zu schmelzen, bei 76° verwandelt sie sich in eine trübe Flüssigkeit, die sich bei 79—80° klärte.

Durch Titration und Analyse konnte festgestellt werden, daß der Körper eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$, ist; die Möglichkeit aus ihr ein Semicarbazon zu erhalten deutet auf die Existenz einer Carbonylgruppe hin. Somit erscheint die Ketonsäure von der Formel $C_9H_{15}OCO_2H$ als eins der Reduktionsprodukte des sek. Nitrofenchons. Wahrscheinlich wird sie in zwei Stereoisomeren erhalten, was auch durch den unscharfen Schmelzpunkt bestätigt wird.

Titration der Säure: 0,1035 g; Alkalititer: 0,0010552.

Berechnet für $C_9H_{15}OCO_2H$:		Gefunden:
NaOH	21,31 ccm	21,20 ccm.

0,1006 g gaben 0,2387 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	65,19	64,71 %
H	8,76	8,69 „ .

Das Semicarbazon der Ketonsäure, $NH_2CONHN{=}C_9H_{15}CO_2H$.

Es wurden konzentrierte wäßrige Lösungen der Säure, von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat vermischt. Nach drei Tagen fiel das Semicarbazon aus; es wurde aus wäßrigem Weingeist umkrystallisiert. Bei etwa 188° zersetzt sich das Semicarbazon ohne zu schmelzen.

0,1023 g gaben 16,2 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,46	17,59 %.

Die Säureschicht.

Beim Verdampfen der bei der Nitrierung des Fenchons erhaltenen Säureschicht auf dem Wasserbade, scheidet sich nach Abkühlen der Lösung, eine krystallinische Masse aus, die hauptsächlich aus α,α-Dimethyltricarballylsäure besteht. Diese Säure wurde bereits früher unter den Oxydationsprodukten des Fenchons mittels konzentrierter Salpetersäure von Gardner und Cockburn[1]) gefunden.

I. 0,1244 g gaben 0,2140 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.
II. 0,1442 g „ 0,2495 g CO_2 „ 0,0790 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	47,03	46,92	47,19 %
H	5,93	6,21	6,13 „ .

Titration mittels Ätznatron:
0,1 g; Alkalititer 0,1/n.

Berechnet für $C_8H_{12}O_6$:	Gefunden:
14,7 ccm	14,5 ccm.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure wurde das Anhydrid erhalten, das nach Krystallisation aus Chloroform bei 143—144° schmolz. Ungefähr denselben Schmelzpunkt für das α,α-Dimethyltricarballylsäure-Anhydrid geben Tiemann und Semmler[2]) (142,5°), wie auch A. v. Baeyer[3]) (145—146°).

Nach Abscheidung der Dimethyltricarballylsäure durch längeres Stehenlassen der sauren Mutterlauge erhält man eine Portion von Krystallen, die sich leicht in Wasser und Äther lösen. Diese Säure schmolz nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton unscharf mit reichlicher Abscheidung von Gasen. Sie wurde mit trockenem Äther behandelt und der Ätherauszug mit Benzin gefällt. Der Niederschlag wurde aus Essigester umkrystallisiert, zur Entfernung der Anhydride in

[1]) Journ. Chem. Soc. 73, 708 (1898).
[2]) Ber. 28, 1349 (1895).
[3]) Ber. 29, 2792 (1896).

Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Darnach schmolz die Säure bei 164—165°. Denselben Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch der Säure mit reiner Isocamphoronsäure. Die Säure wurde mit Ätzalkali titriert:

0,1 g; Alkalititer 0,1/n.

Berechnet für $C_9H_{14}O_6$:		Gefunden:
NaOH	13,76 ccm	13,66 ccm.

Somit kann an der Identität der einen Säure, die beim Nitrieren von Fenchon mittels schwacher Salpetersäure entsteht, mit der Isocamphoronsäure nicht gezweifelt werden.

Anhang.

Die Resultate der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Fenchon veranlaßten mich, in Gemeinschaft mit Frl. E. Grekoff und Frl. A. Chuchrikoff die Einwirkung desselben Reagens auf das niedere Homologe des Fenchons, das leider viel schwerer zugängliche Camphenilon, zu erproben.

Der Strukturformel des Camphenilons gemäß muß man in diesem Falle die Möglichkeit der Bildung von zwei tertiären Nitroverbindungen voraussehen. Auch fanden wir in Wirklichkeit unter den neutralen und in Alkalien unlöslichen Reaktionsprodukten zwei Substanzen — eine flüssige und eine krystallinische (Schmp. 90—92°): scheinbar sind es zwei isomere Nitrocamphenilone. Wegen Mangel an Substanz war aber ihr näheres Studium unmöglich.

Die Untersuchung der sauren Reaktionsschicht ergab bestimmtere Resultate. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis auf $^1/_{10}$ ihres Volums, schieden sich beim Abkühlen große Krystalle aus, gut löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Umkrystallisiert aus einem Gemisch von Essigester und Chloroform schmolz die Substanz bei 166—167°. Analyse und Titration lassen außer Zweifel, daß es Isocamphoronsäure ist, für die gewöhnlich eben dieser Schmelzpunkt angegeben wird.

I. 0,1376 g gaben 0,2485 g CO_2 und 0,0814 g H_2O.
II. 0,1399 g „ 0,2541 g CO_2 „ 0,0828 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	49,52	49,25	49,53 %
H	6,47	6,62	6,62 „ .

Titration mittels Ätznatron:
0,1692 g; Alkalititer 0,0040045.

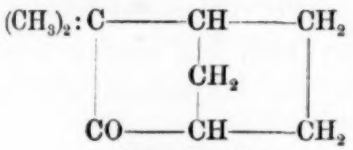
Berechnet für $C_9H_{14}O_6$:	Gefunden:
NaOH 23,25 ccm	23,30 ccm.

Wie zu erwarten, ist die Säure optisch inaktiv. Ihre Silber-, Kupfer- und Blei-Salze sind schwer löslich.

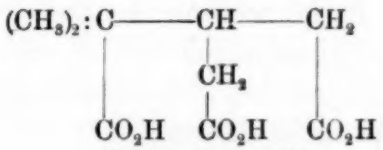
Die von Tiemann und Semmler[1]) für Isocamphoronsäure vorgeschlagene Formel kann nach der Synthese von Perkin jun. und Thorpe[2]) als endgültig bewiesen gelten.

Anderseits muß nach der Darstellung des Camphenilons durch trockene Destillation des Bleisalzes der von P. Lipp[3]) synthetisierten Camphencamphersäure (Komppa und Hintikka)[4]) die Frage nach der Struktur dieses bicyclischen Ketons als völlig geklärt betrachtet werden.

Die von uns beschriebene Darstellung von Isocamphoronsäure aus Camphenilon steht in vollem Einklange mit beiden heutzutage allgemein angenommenen Formeln für diese Verbindungen:



Camphenilon



Isocamphoronsäure

Es bildet sich hier wahrscheinlich in erster Phase das tertiäre α-Nitroketon, das dann hydrolysiert wird und darauf weitere Oxydation erfährt.

Zum Schluß ist zu bemerken, daß vor dieser unserer Untersuchung nur Oxalsäure als Oxydationsprodukt des Camphenilons gefaßt worden war[5]).

---

[1]) Ber. 28, 1352 (1895).
[2]) Journ. Chem. Soc. 75, 897 (1899).
[3]) Ber. 47, 871 (1914).
[4]) Ber. 47, 1550 (1914).
[5]) G. Wagner, Journ. russ. chem. Ges. 29, 126 (1897). Vgl. auch Jagelki, Ber. 32, 1498 (1899); Moycho und Zienkowsky, Ann. Chem. 340, 55 (1905).

4. Über den Mechanismus der Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbindungen.

Von

S. Nametkin.

(Eingegangen am 8. November 1923.)

Nach der Anschauung von A. Eltekoff lagern sich bei der Oxydation der ungesättigten Verbindungen entweder ein oder zwei Sauerstoffatome an die Doppelbindung an.[1]) Im ersten Falle bildet sich zunächst ein Oxyd, das bei der nacheinander folgenden Hydratation und Dehydratation einen Aldehyd oder ein Keton liefert. Im zweiten Falle zerfällt das Molekül an der Stelle der Doppelbindung; und zwar ist dies die Hauptrichtung der Reaktion. Eltekoffs Ansicht über den Oxydationsprozeß schloß sich A. Saytzeff auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen über die Oxydation der ungesättigten Säuren an.[2])

Dies Reaktionsschema wurde durch spätere Untersuchungen nicht bestätigt. Die von G. Wagner[3]) angestellten Versuche zur Oxydation von Äthylen, Isopropyläthylen und Diallyl mittels einprozentiger Permanganatlösung zeigten, daß dabei keine Oxydbildung stattfindet. Dieses Resultat konnte nicht auf die darauffolgende Hydratation zurückgeführt werden, denn die Oxyde dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich durchweg nur schwer hydratisieren; somit können die Oxyde nicht als primäre Oxydationsprodukte betrachtet werden. Es muß ferner als ein großes Verdienst von G. Wagner erachtet werden,

---

[1]) Die Angaben über Molekularumlagerungen. Russ. Charkow 1884. Die früheren Ansichten über diese Frage: O. u. F. Zeidler, Ann. Chem. **197**, 243 (1879); A. Butleroff, Journ. russ. chem. Ges. **9**, 58 (1877); **14**, 199 (1882); Tiemann, Ber. **11**, 665 (1878).

[2]) Dies. Journ. [2] **31**, 541 (1885); **33**, 300 (1886); **35**, 369 (1887); **37**, 282 (1888); **39**, 65, 334, 339; **40**, 243 (1889).

[3]) Ber. **21**, 1230, 3343, 3347, 3356 (1888).

daß er folgende Tatsachen feststellte: 1. α-Glykole sind die primären Produkte der Permanganatwirkung auf ungesättigte Verbindungen, und 2. der Zerfall der ungesättigten Verbindungen an Stelle der Doppelbindung ist ein Resultat der weiteren Oxydation der entstandenen Glykole.

So überzeugend die von G. Wagner bei Einwirkung von Permanganat auf Äthylen, seine Homologe und andere kompliziertere Verbindungen (Terpene usw.) gewonnenen Resultate auch sind, so kann doch nach Meinung anderer Autoren die Frage der Oxydbildung bei dieser Reaktion noch nicht in verneinendem Sinne entschieden werden.[1]) Jedoch verfügen wir jetzt über ein großes experimentelles Material, das die Frage gründlich und endgültig zu entscheiden erlaubt. Ich spreche von den α-Glykolen, die man aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach zwei verschiedenen Methoden gewinnen kann, nämlich 1. bei der Hydratation der entsprechenden α-Oxyde, und 2. unmittelbar bei der Oxydation mittels Permanganatlösung.

Bildet sich bei dieser Oxydation als Zwischenprodukt ein α-Oxyd, so ist es klar, daß dabei dasselbe Glykol wie bei Hydratation des α-Oxyds gewonnen werden muß. Die Tabelle (S. 48) zeigt, daß tatsächlich bei diesen Reaktionen zwei verschiedene Glykole entstehen. Daraus ist ersichtlich, daß sich die Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe oder überhaupt der ungesättigten Verbindungen mittels Permanganat ohne Bildung des α-Oxyds als Zwischenprodukt vollzieht.

Unter I. sind in dieser Tabelle die Schmelzpunkte der aus den entsprechenden α-Oxyden erhaltenen Glykole angegeben; der Bildungsart nach sind dies offenbar die cis-Glykole.

Unter II. sind die Schmelzpunkte der bei der Einwirkung von Permanganat auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe unmittelbar erhaltenen Glykole angeführt. In denjenigen Fällen (Nummer 1—4), wo nur zwei stereoisomere Glykole von der

---

[1]) Vgl. z. B.: Kondakoff, dies. Journ. [2] 59, 287 (1899); A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie S. 204; P. Pfeiffer, Ph. Ch. 48, 54 (1904); N. Prileschajeff, Organische Peroxyde und ihre Anwendung zur Oxydation der ungesättigten Verbindungen. Russ. Warschau 1912, S. 64 bis 66 usw.

Schmelzpunkte der stereoisomeren Glykole.

	Nomenklatur der Glykole	I.	II.	Autoren
1	1,2-Cyclohexandiole . .	104°	99–100°	Brunel [1])
2	1,1,2-Methyl-cyclohexandiole	84°	67°	S. Nametkin u. A. Jarzeff [2])
3	1,1,2,2-Dimethyl-cyclohexandiole	92–92,5°	38–39°	O. Wallach [3]), N. Prileschajeff [4]) O. Wallach [5])
4	1,1,2-Phenyl-cyclohexandiole	95°	fl.	S. Nametkin u. N. Iwanoff [6])
5	1,4,5-Methyl-cyclohexandiole	63–64°	35–37°	S. Nametkin u. L. Brüssoff [7])
6	1,4,4,5-Dimethyl-cyclohexandiole	88–89°	77°	S. Nametkin u. L. Brüssoff [8]) O. Wallach [9])
7	1,4,4,5-Methyl-äthyl-cyclohexandiole . . .	82°	76–77°	S. Nametkin u. L. Brüssoff [10]) O. Wallach [11])

betreffenden Struktur (cis- und trans-) theoretisch möglich sind, muß dann offenbar das stereoisomere Glykol der Kolumne II als trans-Glykol betrachtet werden. In den komplizierter liegenden Fällen (5—7) kann man sich für jede cis- und trans-Konfiguration nicht nur eine, sondern zwei stereoisomere Formen vorstellen. In diesen Fällen kann die Frage nach der Konfiguration der Glykole, die bei der Behandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Permanganat erhalten werden, nur nach Analogie mit den einfacheren Fällen (1—4) entschieden werden. Wir nehmen also an, daß alle Glykole, deren Schmelzpunkte unter II angegeben sind, trans-Glykole sind.[12])

Aber dieselbe Angabe der Kolumne II werfen einiges Licht auf eine andere Seite der in Frage stehenden Reaktion,

[1]) Ann. chim. phys. [8] **6**, 245 282 (1905).
[2]) Ber. **56**, 1803 (1923).
[3]) Ann. Chem. **359**, 299 (1908).
[4]) Journ. russ. chem. Ges. **42**, 1411 (1910).
[5]) Ann. Chem. **396**, 264 (1913).
[6]) Ber. **56**, 1805 (1923). [7]) Ber. **56**, 1807 (1923).
[8]) Unveröffentlichte Beobachtungen.
[9]) Ann. Chem. **396**, 265 (1913).
[10]) Unveröffentlichte Beobachtungen.
[11]) Ann. Chem. **396**, 281 (1913).
[12]) Vgl. aber J. Böeseken, Ber. **56**, 2409 (1923).

nämlich auf die ersten Stadien der Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbindungen, die sich bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse nach der Lösung durch das Experiment entziehen.

Lwoff[1]) war der erste, der auf diese wichtige Frage aufmerksam machte und ein Schema der Permanganatwirkung auf ungesättigte Verbindungen vorschlug. Dieses Schema wurde bald darauf von G. Wagner[2]) wesentlich verbessert. Ohne auf Einzelheiten genauer einzugehen, begnügen wir uns damit zu betonen, daß diese beiden Schemata auf die ganz richtige Voraussetzung gegründet sind, daß als erste Stufe der erwähnten Reaktion die Bildung einer additionellen Verbindung des Oxydationsmittels ($KMnO_4$) mit dem ungesättigten Stoffe (z. B. Äthylen usw.) anzunehmen ist. Diese erste Phase der Reaktion verläuft nach G. Wagner entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + OMnO_2OK = \begin{matrix} CH_2—O \\ | \quad | \\ CH_2—MnO_2OK \end{matrix} .$$

Das Additionsprodukt wandelt sich nachher in ein Glykolat um, welch letzteres mit Wasser ein Glykol gibt:

$$\begin{matrix} CH_2—OK \\ | \\ CH_2—OMnO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} .$$

Aber auch dieses Schema der oxydierenden Wirkung des Permanganats auf ungesättigte Verbindungen kann heutzutage nicht mehr aufrecht erhalten werden. Nehmen wir auch die unwahrscheinliche Bildung des zusammengesetzten heterocyclischen Systems nach G. Wagner in Kauf, so fällt uns doch eine Eigenheit dieses Schemas auf: es ist klar, daß infolge der weiteren, oben formulierten Umwandlungen hierbei nur ein plansymmetrisches oder cis-Glykol erhalten werden könnte. Wir beobachten aber, daß bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffes mit einer alicyclischen Doppelbindung mittels Permanganat ein trans- und nicht ein cis-Glykol gewonnen wird; das Schema dieser Reaktion muß also abgeändert werden.

[1]) Journ. russ. Chem. Ges. 21, 350 (1889).
[2]) Journ. russ. Chem. Ges. 27, 219 (1895).

Nehmen wir an, daß auf ein Molekül der ungesättigten Verbindung gleichzeitig nicht ein, sondern zwei Moleküle $KMnO_4$ wirken. Ohne die Frage nach dem sterischen Mechanismus dieser Reaktion zu berühren, ist es leicht einzusehen, daß nunmehr die Moleküle des Oxydationsmittels entweder die cis-(A) oder die trans-(B)-Lage einnehmen können und wir erhalten etwa folgende additionelle Verbindungen:

A. $\begin{matrix} -CH-OMnO_2OK \\ | \\ -CH-OMnO_2OK \end{matrix}$, B. $\begin{matrix} \quad\quad -CH-OMnO_2OK \\ \quad\quad\quad | \\ KOO_2MnO-CH- \end{matrix}$.

Durch die Einwirkung von Wasser spaltet sich jedes dieser Produkte in saures Kaliummanganat und Glykol; zum Beispiel:

$$\begin{matrix} -CH-OMnO_2OK \\ | \\ -CH-OMnO_2OK \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} -CH-OH \\ | \\ -CH-OH \end{matrix} + 2MnO_4HK\,.$$

Aus der Farbenveränderung der wäßrigen Lösung kann man schließen, daß in der Tat bei der Oxydation organischer Verbindungen in alkalischer Lösung ein Salz der Mangansäure entsteht. Dank der großen Unbeständigkeit der Lösungen dieses Salzes erfolgt jedoch bald ein sekundärer Prozeß, der zur Abscheidung von Mangandioxyd führt:

$$3MnO_4HK = 2MnO_4K + MnO_2 + H_2O + KOH\,.$$

Dies von uns vorgeschlagene Schema des Mechanismus der Chamäleonwirkung kann ebensogut zur Erklärung der cis-, wie der trans-Anlagerungen der Hydroxyle angewendet werden. Darin liegt der wesentliche Unterschied und der Vorzug vor dem Wagnerschen Schema; beweisen doch die Tatsachen, daß die Anlagerung an die Doppelbindung bei dieser Reaktion in beiden Richtungen stattfinden kann, d. h. sowohl in cis-Richtung (bei dem klassischen Beispiel der Fumar- und Maleinsäureoxydation), wie auch in trans-Richtung (der obenerwähnten Oxydation der Naphtylene mittels Permanganatlösung).

Es erübrigt nur noch einige Worte zur Aufklärung der Frage vom Standpunkte der Stereochemie aus hinzuzufügen.

Sieht man davon ab, wie die einzelnen Phasen der Oxydation der ungesättigten Verbindungen mittels Permanganat verlaufen, so kann als festgestellt gelten, daß die erste faß-

bare Phase dieser Reaktion — die Bildung der α-Glykole — als ein Resultat der Anlagerung zweier Hydroxyle an die Doppelbindung zu betrachten ist. Bei den ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen führt diese Anlagerung, wie wir wissen, zur trans-Glykolbildung und muß darum nach dem Typus der trans-Anlagerungen verlaufen. Wir haben also eine neue Gruppe der Anlagerungsreaktionen, die in die klassische Stereochemie von van't Hoff und J. Wislicenus nicht hineinpassen, worauf schon vor 35 Jahren A. Michael aufmerksam gemacht hat.[1])

Unser Beispiel der trans-Anlagerung ist deshalb von so großem Interesse, weil die Reaktion hier unter solchen Bedingungen verläuft, die jede sekundäre Umlagerung ausschließen; sie kann daher nur erklärt werden, wenn man die Grundlagen der klassischen Stereochemie aufgibt. Die einfachste Erklärung des stereochemischen Mechanismus dieser Reaktion, wie auch anderer Fälle von trans-Anlagerung, gibt das stereochemische System von A. Werner.

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 1 (1888); **40**, 29 (1889); **46**, 209, 381 (1892); **52**, 289 (1895); **75**, 112 (1907).

Untersuchungen über die Darstellung des Nickelkatalysators und seine reduktionskatalytische Wirksamkeit.

Von

Ulrich Lietz.

(Eingegangen am 4. Februar 1924.)

Darstellung des Nickelkatalysators.[1]) Die Darstellung des Nickelkatalysators erfolgt in drei Stufen: 1. Fällung einer Nickelsulfatlösung mit Sodalösung, 2. Trocknen des Niederschlages, 3. Reduktion des basischen Nickelcarbonats zu Nickelmetall.

1. Fällung. Für die Beschaffenheit des erhaltenen Niederschlages sind die Konzentrationen der Lösungen und die Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wird, von Bedeutung. Der Einfluß der Konzentration tritt gegenüber dem der Temperatur vollständig zurück. Die Fällung wurde in 3—5 prozent. Nickelsulfatlösung ausgeführt und zwar 1. bei Zimmertemperatur und 2. mit siedenden Lösungen. Die erhaltenen Niederschläge wurden abgesaugt und sorgfältig ausgewaschen, bis Bariumchlorid keinen Niederschlag mehr gab.

2. Das Trocknen. Das Trocknen des erhaltenen Niederschlages kann a) im Trockenschrank, b) an der Luft und c) im Vakuum erfolgen. Gleichartig gefällte Niederschläge besitzen nach verschiedener Art der Trocknung einen verschiedenen Gehalt an Hydratwasser.

Die Tabelle I zeigt, daß der aus Versuch 1 erhaltene Niederschlag den höchsten Gehalt an Nickel besitzt und der aus Versuch 2 den geringsten. Ein Nickelcarbonat von der Formel $NiCO_3$ enthält 49,4% Nickel. Diese Zahl ist in Versuch 1 um 4,6% überschritten. Es liegt hier also bereits ein

[1]) Vgl. Kelber, Ber. 49, 55 (1916); Ergänzung durch private Mitteilung.

Gemisch aus Nickelcarbonat und Nickelhydroxyd vor. Die feinste Verteilung besitzt der in Versuch 4 hergestellte Niederschlag. Er ist in einem Vakuum von 0,1 mm Quecksilber getrocknet. Der nach der Fällung abgesaugte Niederschlag hängt fest zusammen. Im Vakuum bläht er sich auf. Berührt man ihn, so zerfällt er zu feinem Staub. Dieser Niederschlag besitzt die größte Oberfläche.

Tabelle I.

Laufende Nr.	Fällungstemp.	Art der Trocknung	% Ni im erhaltenen bas. Ni-Carbonat	Bezeichnung d. Katalysators, welcher durch Reduktion aus dem bas. Ni-Carbonat erhalten wurde
1	~110°	an der Luft	54	I
2	~ 18°	an der Luft	39	II
3	~ 18°	von Zeit zu Zeit aus der Ölpumpe ausgepumpt . . .	42	III
4	~ 18°	bei ständig laufender Ölpumpe (0,1 mm Hg) . . .	41,5	IV
5	~ 35°	an der Luft	43,5	V
6	~ 18°	im Trockenschrank (80°) . .	47,5	VI

3. Reduktion. a) Reduktion im Rohr. Die Reduktion des basischen Nickelcarbonats wurde im Rohr bei einer Temperatur von etwa 300° ausgeführt. Es wurde im Kohlendioxydstrom auf 300° erwärmt, dann Wasserstoff durchgeleitet. Es traten zu Beginn der Reduktion verschiedene Färbungen der Substanz auf. Die gelblichbraune Masse wurde schwarz, ganz kurz darauf wieder gelblichbraun und dann endgültig schwarz. Diese Erscheinung konnte nicht bei jedem Versuch beobachtet werden. Ob es sich hier um die Bildung verschiedener Oxyde des Nickels handelt, oder um eine Reaktion zwischen Kohlendioxyd, Wasserstoff und bereits reduziertem Nickel, ist nicht festgestellt. Nach beendeter Reduktion ließ ich im Wasserstoffstrom erkalten und leitete eine halbe Stunde Kohlendioxyd aus einer Bombe über den Katalysator.

b) Reduktion in der Ente sebst: Um die Einwirkung von Kohlendioxyd und Luft auf den Katalysator zu vermeiden,

wurden die Reduktionen des basischen Nickelcarbonats in der Ente selbst ausgeführt. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 30 prozent. Natronlauge an Nickelelektroden hergestellt. Zur vollständigen Beseitigung des Sauerstoffs war ein Rohr mit Pd-Asbest vorgeschaltet. Die Wirksamkeit der Katalysatoren ergab sich aus der Wasserstoffaufnahme durch zimtsaures Natrium in wäßriger Lösung von 5 zu 5 Minuten.

Einfluß der Art der Fällung und Trocknung auf die Aktivität des Katalysators.

Tabelle II.

Lfde. Nr.	g Ni	Katalysator	Reduktionsdauer in Minuten	Reduktionstemperatur	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten				
1	0,5	I	35	195—280°	26,8	24,8	20,4	23,8	17,2
2	0,5	IV	30	290°	60,0	38,0	27,6	2,0	1,0
3	0,1	I	35	260°	3,6	3,6	4,6	3,8	2,8
4	0,1	IV	25	210—300°	6,6	7,2	7,2	7,5	7,4
5	0,5	II	180	305—315°	21,6	25,0	21,8	20,6	17,2
6	0,5	III	180	310—325°	22,0	25,0	27,0	29,4	27,8

In der Tabelle II sind immer zwei zu vergleichende Versuche zusammengestellt, die mit gleichen Nickelmengen, ungefähr gleicher Reduktionsdauer und Reduktionstemperatur durchgeführt sind. Die römischen Zahlen in der Spalte unter Katalysator bezeichnen die Art der Fällung und Trocknung, welche aus Tabelle I zu ersehen ist.

Die Zahlen für die Wasserstoffaufnahme sind bei Katalysator IV weitaus am größten. Er ist etwa doppelt so wirksam wie Katalysator I. Die Katalysatoren II und III sind in ihrer Wirksamkeit für die ersten 10 Minuten gleich. Später zeigt sich Katalysator III überlegen. Die Oberflächenbeschaffenheit eines Katalysators ist also von größter Bedeutung für seine Wirksamkeit. Es kommt darauf an, einen Katalysator mit möglichst großer Oberfläche herzustellen. Dieses ist bei reinen Nickelkatalysatoren durch Trocknung im Vakuum möglich, ein Verfahren, das bisher in der Literatur noch nicht an-

geführt ist. Katalysator I und IV unterscheiden sich nach der Hydrierung schon durch ihr Aussehen. Katalysator I ist während des Schüttelns in der ganzen Flüssigkeit sehr fein verteilt. Die Farbe der Flüssigkeit erscheint dunkel. Trotzdem hat er eine geringe Wirksamkeit, weil jedes einzelne Teilchen eine kompakte Masse darstellt, deren Oberfläche natürlich nur klein ist. Katalysator IV ist zu dicken Flocken zusammengeballt, welche aber eine sehr große Oberfläche besitzen und deshalb auch eine hohe Wirksamkeit.

Reduktionsdauer und katalytische Wirksamkeit des Nickels.

Tabelle III.

Lfde. Nr.	Katalysator	Reduktionsdauer in Minuten	Reduktionstemperatur	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten							
1	II	180	310°	21,6	25,0	21,8	20,6	17,2	13,0	10,2	2,0
2	II	20	310°	26,5	25,0	23,6	24,8	20,0	12,4		
3	IV	180	300°	42,4	40,0	33,8	3,8	0,6			
4	IV	70	290°	46,0	37,1	21,0					
5	IV	30	290°	60,0	38,0	27,6	2,0	1,0			

Je länger das gebildete Nickelmetall einer Temperatur von etwa 300° ausgesetzt ist, um so mehr sintert die Oberfläche des Metalls zusammen, um so geringer ist die Aktivität des gebildeten Katalysators. Es muß sich empirisch die Reduktionsdauer finden lassen, die für eine bestimmte Menge basischen Nickelcarbonats bei einer Temperatur von etwa 300° den aktivsten Katalysator ergibt. Die ermittelte Reduktionsdauer hängt von der gebrauchten Apparatur ab.

Nickelcarbonylbildung.

Um nachzuweisen, daß bei der Reduktion Nickelmetall entsteht, und zwar nicht nur in Spuren, sind Reduktionen von basischem Nickelcarbonat, in der Ente, ganz analog denen, die zur Herstellung der verwandten Katalysatoren dienten, durchgeführt. Der Wasserstoff in der Ente wurde durch reines Kohlenoxyd verdrängt. Selbst bei einer Temperatur von 24,5° C

trat nach etwa 3 Minuten im vorgeschalteten Glührohr ein starker Nickelspiegel auf.

Beuteln des Katalysators vor dem Gebrauch.

Kelber stellt seine Katalysatoren im allgemeinen so her, daß er nach der Reduktion 20 Minuten Kohlendioxyd darüber leitet und so die pyrophoren Eigenschaften des Katalysators beseitigt. Diese Art der Herstellung hat gegenüber der Reduktion des basischen Nickelcarbonats in der Ente selbst den großen Vorteil, daß man den Katalysator vor seinem Gebrauch beuteln und damit die Wirkung auf das Dreifache erhöhen kann, wie folgende Tabelle IV zeigt.

Tabelle IV.

Lfde. Nr.	g Ni	Reduktionsdauer in Minuten	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten							
1	0,5	180	14,9	14,9	13,4	13,2	11,8	11,4	7,2	6,4
2	0,5	180	46,4	43,6	40,0	17,6	3,0			

Versuch 1: Basisches Nickelcarbonat, welches 0,5 g Nickel enthält (Katalysator III), ist 3 Stunden bei 310° in der Ente reduziert. Versuch 2: Dieselbe Menge basischen Nickelcarbonats wurde 3 Stunden im Rohr bei 310° reduziert, erkaltete im Wasserstoffstrom. Dann wurde 30 Minuten lang Kohlendioxyd darüber geleitet. Vor dem Gebrauch wurde der Katalysator durch feinste Seidengaze gebeutelt. Trotz mancher Versuche ist es nicht gelungen, den Versuch 2 zu wiederholen. Durch die Einwirkung der Luft beim Beuteln des Katalysators wird er unwirksam. Beuteln in Kohlendioxydatmosphäre wäre vielleicht eine Lösung.

Die Giftwirkung von unreinem Kohlendioxyd.

Tabelle V.

Lfde. Nr.	g Ni	Reduktionsdauer in Minuten	Reduktionstemperatur	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten			
1	0,5	25	275°	31,6	27,8	25,2	—
2	0,5	25	280°	16,0	16,6	15,6	10,8

Tabelle V, Versuch I: Basisches Nickelcarbonat, welches 0,5 g Nickel enthält (Katalysator IV) wurde 25 Minuten bei 275° in der Ente reduziert. Versuch 2: Die gleiche Menge desselben Ausgangsmaterials wurde unter denselben Verhältnissen reduziert, nur wurde nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom 30 Minuten Kohlendioxyd darüber geleitet. Das Kohlendioxyd wurde wieder durch Wasserstoff verdrängt. Die Wirksamkeit des Katalysators wird durch das unreine Kohlendioxyd fast auf die Hälfte herabgesetzt.

Tabelle VI.

Lfde. Nr.	g Ni	Wasserstoffaufnahme von Minute zu Minute								H_2-Aufnahme in 6 Min.	Absorbiertes Gas
1a	0,2	2,9	3,6	2,9	3,7	3,4	3,4	—	—	19,9	—
1b	0,2	2,7	3,3	3,2	3,2	3,0	3,2	—	—	18,6	—
2a	0,1	2,0	1,8	2,0	2,2	2,0	1,8	2,2	2,0	11,8	—
2b	0,1	2,3	2,1	2,0	2,4	2,6	2,2	2,2	2,3	13,6	—
										(13,0)	
3	0,1	1,6	1,8	1,8	1,4	1,8	1,4	1,4	1,6	9,6	—
										(9,2)	
4	0,096	2,0	1,8	1,8	1,8	1,6	1,8	1,8	1,6	10,0	CO
5	0,096	1,9	1,8	2,0	2,0	1,8	2,0	—	—	11,5	O_2
6	0,096	1,4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2	2,0	2,0	12,2	$CO + O_2$

Tabelle VI. Für die Durchführung der weiteren Versuchsreihen sind zunächst Normalversuche 1 und 2 durchgeführt worden mit 0,1 und 0,2 g Nickel (Katalysator IV). Die für die weiteren Versuche benutzten Katalysatoren sind in analoger Weise dargestellt, so daß die erhaltenen Wasserstoffaufnahmen miteinander verglichen werden können. Die Ablesung des Wasserstoffvolumens erfolgte für diese Versuche jede Minute. Die beseitigten Verunreinigungen sind in der letzten Spalte angegeben. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß reines Kohlendioxyd keine Giftwirkung ausübt.

Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Veränderung der angewandten Nickelmenge.

Es sind 3 Versuchsreihen angeführt: 1—5 mit Katalysator I, 6—9 mit Katalysator IV und 10—11 mit Trägerkatalysatoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der angewandten Nickelmenge. Am wenigsten deutlich ist das

trat nach etwa 3 Minuten im vorgeschalteten Glührohr ein starker Nickelspiegel auf.

Beuteln des Katalysators vor dem Gebrauch.

Kelber stellt seine Katalysatoren im allgemeinen so her, daß er nach der Reduktion 20 Minuten Kohlendioxyd darüber leitet und so die pyrophoren Eigenschaften des Katalysators beseitigt. Diese Art der Herstellung hat gegenüber der Reduktion des basischen Nickelcarbonats in der Ente selbst den großen Vorteil, daß man den Katalysator vor seinem Gebrauch beuteln und damit die Wirkung auf das Dreifache erhöhen kann, wie folgende Tabelle IV zeigt.

Tabelle IV.

Lfde. Nr.	g Ni	Reduktionsdauer in Minuten	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten							
1	0,5	180	14,9	14,9	13,4	13,2	11,8	11,4	7,2	6,4
2	0,5	180	46,4	43,6	40,0	17,6	3,0			

Versuch 1: Basisches Nickelcarbonat, welches 0,5 g Nickel enthält (Katalysator III), ist 3 Stunden bei 310° in der Ente reduziert. Versuch 2: Dieselbe Menge basischen Nickelcarbonats wurde 3 Stunden im Rohr bei 310° reduziert, erkaltete im Wasserstoffstrom. Dann wurde 30 Minuten lang Kohlendioxyd darüber geleitet. Vor dem Gebrauch wurde der Katalysator durch feinste Seidengaze gebeutelt. Trotz mancher Versuche ist es nicht gelungen, den Versuch 2 zu wiederholen. Durch die Einwirkung der Luft beim Beuteln des Katalysators wird er unwirksam. Beuteln in Kohlendioxydatmosphäre wäre vielleicht eine Lösung.

Die Giftwirkung von unreinem Kohlendioxyd.

Tabelle V.

Lfde. Nr.	g Ni	Reduktionsdauer in Minuten	Reduktionstemperatur	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten			
1	0,5	25	275°	31,6	27,8	25,2	—
2	0,5	25	280°	16,0	16,6	15,6	10,8

Tabelle V, Versuch I: Basisches Nickelcarbonat, welches 0,5 g Nickel enthält (Katalysator IV) wurde 25 Minuten bei 275° in der Ente reduziert. Versuch 2: Die gleiche Menge desselben Ausgangsmaterials wurde unter denselben Verhältnissen reduziert, nur wurde nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom 30 Minuten Kohlendioxyd darüber geleitet. Das Kohlendioxyd wurde wieder durch Wasserstoff verdrängt. Die Wirksamkeit des Katalysators wird durch das unreine Kohlendioxyd fast auf die Hälfte herabgesetzt.

Tabelle VI.

Lfde. Nr.	g Ni	Wasserstoffaufnahme von Minute zu Minute								H_2-Aufnahme in 6 Min.	Absorbiertes Gas
1a	0,2	2,9	3,6	2,9	3,7	3,4	3,4	—	—	19,9	—
1b	0,2	2,7	3,3	3,2	3,2	3,0	3,2	—	—	18,6	—
2a	0,1	2,0	1,8	2,0	2,2	2,0	1,8	2,2	2,0	11,8	—
2b	0,1	2,3	2,1	2,0	2,4	2,6	2,2	2,2	2,3	13,6 (13,0)	—
3	0,1	1,6	1,8	1,8	1,4	1,8	1,4	1,4	1,6	9,6 (9,2)	—
4	0,096	2,0	1,8	1,8	1,8	1,6	1,8	1,8	1,6	10,0	CO
5	0,096	1,9	1,8	2,0	2,0	1,8	2,0	—	—	11,5	O_2
6	0,096	1,4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2	2,0	2,0	12,2	$CO + O_2$

Tabelle VI. Für die Durchführung der weiteren Versuchsreihen sind zunächst Normalversuche 1 und 2 durchgeführt worden mit 0,1 und 0,2 g Nickel (Katalysator IV). Die für die weiteren Versuche benutzten Katalysatoren sind in analoger Weise dargestellt, so daß die erhaltenen Wasserstoffaufnahmen miteinander verglichen werden können. Die Ablesung des Wasserstoffvolumens erfolgte für diese Versuche jede Minute. Die beseitigten Verunreinigungen sind in der letzten Spalte angegeben. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß reines Kohlendioxyd keine Giftwirkung ausübt.

Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Veränderung der angewandten Nickelmenge.

Es sind 3 Versuchsreihen angeführt: 1—5 mit Katalysator I, 6—9 mit Katalysator IV und 10—11 mit Trägerkatalysatoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der angewandten Nickelmenge. Am wenigsten deutlich ist das

Ergebnis aus der Versuchsreihe mit Katalysator IV zu ersehen, da dieser sehr wirksame Katalysator gegen Giftwirkungen und Temperatureinflüsse sehr empfindlich ist.

Tabelle VII.

Lfde. Nr.	g Ni	Reduktionsdauer	Reduktionstemperatur	Wasserstoffaufnahme von Minute zu Minute							Katalysator
1	0,1	35	260°	3,6	3,6	4,6	3,8	2,8	3,2	3,2	I
2	0,2	35	265°	6,8	6,6	9,6	11,1	8,0	7,3	8,2	
3	0,3	35	300°	13,2	11,6	12,6	10,8	11,0	13,2		
4	0,4	35	200—287°	16,0	13,8	13,2	13,0	11,6	12,8		
5	0,5	35	195—280°	26,8	24,8	20,4	23,8	17,2			
6	0,1	20	300°	5,8	9,0	7,6	7,2	8,4			IV
7	0,2	25	320°	18,4	21,3	21,3	20,8	16,1			
8	0,3	25	320°	25,6	28,4	26,6	22,6	13,0			
9	0,4	20	300°	40,0	40,0	31,0					
10	0,5	180	415°	26,8	25,8	24,2	23,0				Nickel auf Träger
11	1,0	180	450°	49,6	51,2	13,4	41,0				

Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Schüttelgeschwindigkeit.

Tabelle VIII.

Lfde. Nr.	Wasserstoffaufnahmen							
1	27,8	27,6	27,4	26,0	31,0	29,0	25,8	17,0
	240/Min.	216	210	194	330	242 230	230	216
2	35,0	34,6	33,4	40,0	35,2	28,0	13,2	
	208/Min.	200	200	324	234	238	226	
3	6,0	6,2	6,0	8,6	8,8	8,6		
	140/Min.	140	140	280	280	280		
4	24,6	20,6	22,4	27,8	6,6	0,4		
	200/Min.	162	174	240	230			
5	21,0	46,0	37,4					

In der Tabelle VIII sind für 5 Versuche die Wasserstoffaufnahmen und darunter die Schüttelgeschwindigkeit pro Mi-

nute angegeben. Versuch 5 zeigt nur qualitativ, wie stark sich die Wasserstoffaufnahme mit der Schüttelgeschwindigkeit steigern läßt. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verdoppelung der Schüttelgeschwindigkeit beträgt etwa das 1,43 fache des ursprünglichen Wertes. Wir haben es also bei dieser heterogenen Katalyse eines Systems aus 3 Phasen mit einem Diffusionsvorgang zu tun. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird demnach durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs oder des zimtsauren Natriums zum Katalysator bestimmt.

Einwirkung der Änderung der Konzentration des zimtsauren Natriums auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle IX.

Lfde. Nr.	n	Wasserstoffaufnahme von Minute zu Minute, bzw. von 5 zu 5 Minuten							
1a	0,2	29,4	33,0	32,8	27,4	30,8	27,4	21,6	
		234/Min.	236	240		240	228	234	
1b	0,2	25,4	25,2	25,8	26,6	25,6	23,8	23,2	20,0
		234/Min.	236		224	222	224	222	200
2a	0,2	29,0	36,2	37,6	32,4	39,6			
		250/Min.		246	232	236			
2b	0,1	32,6	32,0	28,8					
		240/Min.	228	224					
3a	0,1	25,6	28,4	26,6	22,6	13,0			
3b	0,1	28,2	28,0	26,0	22,5	10,9			
3c	0,2	21,6	22,6	23,0	21,8	20,8	20,0		
4a	0,1	25,6	29,0	26,2	22,8				
		250/Min.	210	200	240				
4b	0,2	27,2	23,2	23,6	32,8	32,2	34,2	34,6	
		214/Min.		184	198	186	192	238	
4c	0,1	38,6	36,8	34,0					
		250/Min.	222	256					
5a	0,1	43,2	44,5	27,6					
		284/Min.	270	264					
5b	0,2	49,8	49,0	48,5	45,0				
		272/Min.	264	260	216				
5c	0,1	44,0	42,4	33,6					
		254/Min.	246	246					

In Tabelle IX Spalte 2 unter „n“ ist die Zahl der Grammäquivalente des zimtsauren Natriums, welche in einem Liter

Wasser gelöst sind, angegeben. Unter den Wasserstoffaufnahmen von 5 zu 5 Minuten ist bei fast allen Versuchen die Schüttelgeschwindigkeit pro Minute angegeben, da mit ihr auch die Wasserstoffaufnahme schwankt. Die einzelnen Versuchsreihen sind so durchgeführt, daß, nachdem die erste Lösung fertig hydriert ist, die Flüssigkeit ohne Luftzutritt vorsichtig abgegossen wurde, und dann neue Lösung eingefüllt wurde. Man ersieht aus der Tabelle, daß der Einfluß der Konzentration des zimtsauren Natriums gering ist, daß also die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zum Katalysator bedingt wird.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind kurz zusammengefaßt die folgenden:

1. Die Fällung der Nickelsulfatlösung mit Sodalösung ist mit Lösungen von Zimmertemperatur auszuführen. 2. Die Trocknung des Niederschlages hat in möglichst hohem Vakuum zu erfolgen. 3. Die Reduktionsdauer bei etwa 300° darf, wenn basisches Nickelcarbonat, welches nicht mehr als 0,5 g Nickel enthält, reduziert werden soll, 30 Minuten nicht überschreiten. 4. Die Annahme, daß das Nickelmetall das katalytisch Wirksame bei dieser Wasserstoffanlagerung ist, wird durch die Bildung von Nickelcarbonyl bei nur 24,5° C sehr wahrscheinlich. 5. Reines Kohlendioxyd übt keine Giftwirkung aus. 6. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der angewandten Katalysatormenge. 7. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Schüttelgeschwindigkeit ergab, daß die vorliegende Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Diffusionsvorgang zu erklären ist. 8. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffanlagerung an zimtsaures Natrium durch Nickel ist der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zum Katalysator proportional, da die Änderung der Konzentration der Lösung von zimtsaurem Natrium keinen Einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Herrn Prof. Dr. Meigen möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für die erteilten Ratschläge beim Durchsehen dieser Arbeit sagen.

Gießen, August 1923, Physikalisch-Chemisches Institut.

Über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter höheren Kohlendioxyddrucken und über die Eigenschaften solcher Magnesiumbicarbonatlösungen.

Von

Otto Haehnel.

(Eingegangen am 11. Februar 1924.)

In Übereinstimmung mit den kürzlich bekannt gegebenen Versuchen[1]) zur Feststellung der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kohlensäurehaltigem Wasser unter höheren CO_2-Drucken sind in der vorliegenden Arbeit Löslichkeitsbestimmungen mit Magnesiumcarbonat ausgeführt worden. Die ältere Literatur weist zwar zahlreiche diesbezügliche Angaben auf, sie beschränken sich aber ebenso wie die älteren, die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes betreffenden Zahlen auf verhältnismäßig niedrige Druckgebiete und weichen in der Größe untereinander nicht unerheblich ab.

Nach Merkel[2]), dessen Feststellungen im Jahre 1867 gemacht worden sind, lösen sich z. B. unter 5 Atm. CO_2-Druck bei 5° in einem Liter Wasser nur 9,091 g $MgCO_3$, während Beckurts[3]) in der unter demselben Druck bei 20° hergestellten gesättigten Lösung 28,820 g $MgCO_3$ gefunden hat. Engel und Ville[4]), welche ihre Versuche über den Druckbereich von 1—9 Atmosphären bei einer Temperatur von 19,5° ausgedehnt haben, geben für die unter 4,7 Atm. CO_2-Druck hergestellte gesättigte Lösung einhalbmal so viel an wie Beckurts, nämlich 43,5 g im Liter.

Die auf Prozente umgerechneten Angaben der genannten Forscher sind in der Tabelle I zusammengestellt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 107, 165 (1924).

[2]) Wagners Jahresbericht der Chemie 13, 213 (1867).

[3]) Arch. Pharm. 18, 429 (1881).

[4]) Ann. chim. phys. 13, 349 (1888); Compt. rend. 93, 340 (1881).

Tabelle I.

Druck in Atm.	Merkel	Beckurts	Engel und Ville
1	0,131 %	0,842 %	2,579 %
1,5	—	—	—
2	0,134 „	1,999 „	—
2,1	—	—	3,311 „
3	0,746 „	2,346 „	—
3,2	—	—	3,73 „
4	0,903 „	—	—
4,7	—	—	4,35 „
5	0,909 „	2,882 „	—
5,6	—	—	4,62 „
6	1,315 „	—	—
6,2	—	—	4,85 „
7,5	—	—	5,12 „
9	—	—	5,66 „

Löslichkeitsversuche unter 1—56 Atmosphären CO_2-Druck bei 18° C.

Die zu den vorliegenden Löslichkeitsversuchen benutzte Apparatur ist dieselbe wie die in der Arbeit[1]) über die Löslichkeit des Calciumcarbonats unter Versuchsanordnung II beschriebene. In einem Autoklaven von 20 cm Höhe und 8 cm Innendurchmesser, der einen platinenen Einsatz hat, wurde mittels eines innerhalb des Autoklaven angebrachten, kleinen elektrisch betriebenen platinenen Rührers das Ausgangsmaterial in wäßriger Aufschlämmung eine Stunde lang in lebhafter Bewegung erhalten. Nach $^1/_2$ stündigem Absitzen der Flüssigkeit wurde durch das bis fast auf den Boden des Autoklaven hinabreichende platinene Steigerohr ein Teilbetrag der Lösung zur quantitativen Bestimmung entnommen. Diese einfache Methode konnte angewendet werden, weil die unter hohem Druck hergestellte gesättigte Lösung sich nicht sofort zersetzt, wenn sie durch das Steigerohr ins Freie gelangt, sondern ihre Konzentration und ihr klares Aussehen noch geraume Zeit unverändert beibehält. Voraussetzung ist hierbei

[1]) A. a. O.

allerdings, daß die unter starker Schaumbildung (wie Seifenschaum) hervorsprudelnde Flüssigkeit nur ganz langsam aus dem Autoklaven herausgelassen wird.

Genau ebenso, wie in der genannten früheren Arbeit, wurde mit der Bestimmung bei dem höchsten, überhaupt zu erreichenden CO_2-Druck begonnen (56 Atm. bei 18° C) und die Werte für die geringeren Drucke ermittelt, indem die unter 56 Atm. hergestellte gesättigte Lösung durch Abströmenlassen eines Teiles Kohlendioxyd einem etwas geringeren Druck ausgesetzt und dann erneut 15 Minuten lang gerührt wurde. Die quantitativen Analysen wurden mit entnommenen Teilbeträgen von je 25—30 ccm ausgeführt und erfolgten durch Eindampfen und Glühen im Platintiegel als MgO. Die so erhaltenen und in der Tabelle II zusammengestellten Werte für die Löslich-

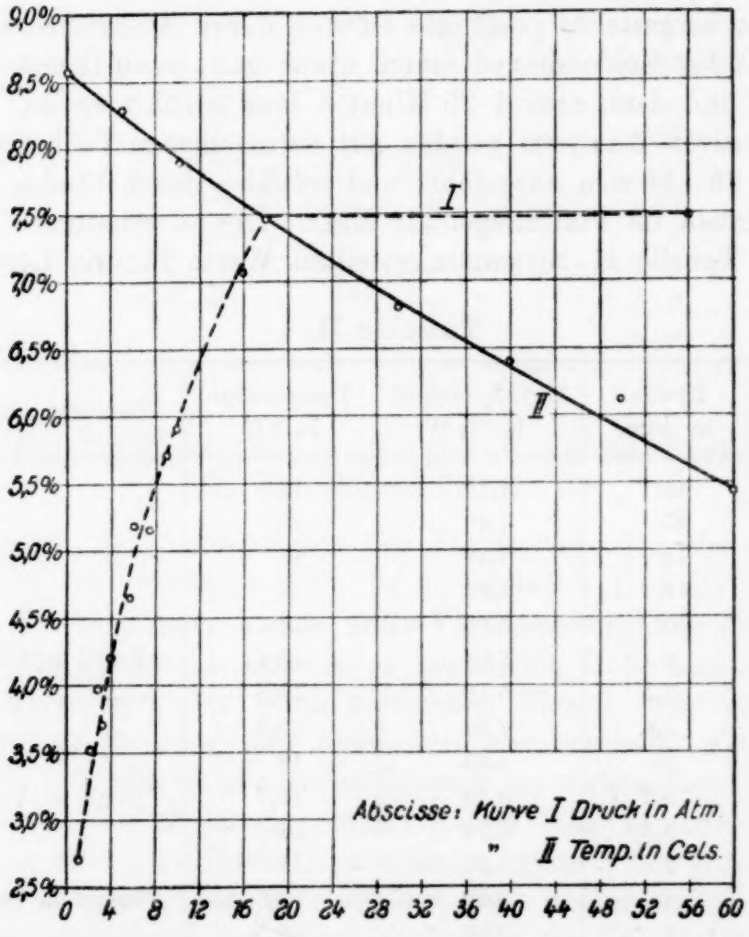
Tabelle II.

Lfde. Nr.	Druck in Atm.	$MgCO_3$-Gehalt in % *)	Temperatur in ° C	Bemerkungen
1	56	7,49	18	
2	35	7,49	18	
3	18	7,49	18	
4	16	7,05	18	
5	10	5,90	18	
6	9	5,66	18,7	Engel u. Ville
7	7,5	5,12	19,5	„ „
8	5,6	4,62	19,2	„ „
9	4	4,28	18	
10	3,2	3,73	19,7	Engel u. Ville
11	2,5	3,74	18	
12	2	3,50	18	
13	1,5	3,20	19,5	Engel u. Ville
14	1	2,58	19,5	„ „

*) angegeben auf Hundert

keit des Magnesiumcarbonats in Wasser unter CO_2-Drucken, von 10—56 Atm. bei 18° C, passen sich den von Engel und Ville für Drucke zwischen 1 und 9 Atm. ermittelten gut an und bilden mit ihnen zusammen eine Reihe, die graphisch dargestellt eine zunächst ziemlich stark ansteigende, oberhalb von 18 Atm. an aber horizontal verlaufende Kurve ergibt (vgl. Kurve I

der Abbild.). Hiernach wird das Maximum der Löslichkeit unter 18 Atm. erreicht, mit anderen Worten, bei 18° C ist die gesättigte Magnesiumbicarbonatlösung nur beständig, wenn sie sich mindestens unter einem CO_2-Druck von 18 Atm. befindet. Die von Merkel und Beckurts angegebenen Werte sind zu niedrig und aus der Literatur zu streichen.



Nach Engel[1]) soll sich die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in Wasser unter den verschiedensten Drucken berechnen lassen nach der Formel:

$$x^{0,362} = 0{,}0398 \cdot y,$$

worin x den Druck und y die vorhandene Menge Magnesiumcarbonat bezeichnet. In Worten ausgedrückt, besagt die Formel,

[1]) Compt. rend. 100, 353, 444 (1885).

daß die bei einer bestimmten Temperatur von kohlensäurehaltigem Wasser gelöste Menge der Kubikwurzel aus dem CO_2-Druck proportional ist. Die Abweichung der experimentell ermittelten, nicht mit dieser Formel übereinstimmenden Werte früherer Forscher führte Engel darauf zurück, daß von basischem Carbonat anstatt von normalem Carbonat oder Magnesiumoxyd ausgegangen worden war. Die Aufnahmefähigkeit des basischen Carbonats für CO_2 ist, wie Engel[1]) gezeigt hat, eine erheblich langsamere als die der anderen Ausgangsmaterialien.

In der vorliegenden Arbeit sind Löslichkeitsversuche mit den verschiedensten Ausgangsmaterialien, mit Magnesit von Snarum, künstlichem Magnesiumcarbonat und Magnesiumoxyd ausgeführt worden. Es hat sich dabei ergeben, daß zwar entsprechend der Angabe Engels die zur Sättigung nötige Zeitdauer verschieden ist, aber ein grundsätzlicher Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Ausgangsmaterialien unter hohen CO_2-Drucken nicht besteht. Die Engelsche Formel ergibt bis 18 Atmosphären leidlich gute Näherungswerte, für höhere Drucke gilt sie natürlich nicht.

Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur.

Beckurts[2]) sowohl wie Engel und Ville[3]) haben bereits festgestellt, daß die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in mit CO_2 gesättigtem Wasser bei höherer Temperatur geringer ist als bei niedriger. Die letzteren haben ihre Ermittlungen unter einem CO_2-Druck von 1 Atm., Beckurts die seinigen unter einem solchen von 5 Atm. ausgeführt, d. h. also unter Verhältnissen, bei denen die Löslichkeit sehr stark vom Partialdruck des Kohlendioxyds beeinflußt wird. Die oben beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats bei 18° C unter CO_2-Drucken von mehr als 18 Atm. vom Druck unabhängig ist. Es ist daher für erforderlich gehalten worden, die neu auszuführenden Versuche zur Ermittlung der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur unter einem möglichst weit über 18 Atm. liegenden konstanten CO_2-Druck vorzunehmen. Da die Bestimmungen

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

bei verschiedenen Temperaturen von 0° angefangen bis zu 60° C ausgeführt werden sollten, konnte als konstanter Druck nur ein solcher von höchstens 34,25 Atm. in Frage kommen; es ist dies der höchste Druck, der mit Kohlendioxyd bei 0° erzielt werden kann.[1]) Die gewonnenen Ergebnisse sind zusammen mit den von Beckurts und von Engel und Ville angegebenen Werten in der Tabelle III zusammengestellt. Die graphische Darstellung zeigt die Kurve II auf der beigefügten Abbildung. Wie die Tabelle zeigt, verringert sich unter einem konstanten Druck von 34 Atmosphären mit einer Temperatursteigerung von 10 auf 40° C die gelöste Menge von 7,93 auf 6,44 g (auf 100 g Wasser), d. h. um 18,6%, während Beckurts unter 55 Atmosphären Druck bei derselben Temperatursteigerung eine Abnahme der Löslichkeit von 3,54 auf 1,37 g (in 100 g Lösung) festgestellt hat, d. s. 61%. Die mit steigender Temperatur verbundene Abnahme der Löslichkeit des Magnesiumcarbonats unter hohen CO_2-Drucken ist also beträchtlich geringer, als nach den Versuchsergebnissen der älteren Forscher angenommen werden konnte. Die bei 0° C gesättigte Magnesiumcarbonatlösung enthält 8,58, die bei 60° C gesättigte 5,56% auf 100 g Wasser.

Tabelle III.

Temperatur in ° C	$MgCO_3$-Gehalt in %		
	1 Atm. CO_2-Druck (Engel u. Ville)	5 Atm. CO_2-Druck (Beckurts)	34 Atm. CO_2-Druck
0	—	—	8,58
3,5	3,56	—	—
5	—	—	8,32
10	—	3,57	7,93
12	2,65	—	—
15	—	3,28	—
18	2,21	—	7,49
30	1,58	—	6,88
40	1,18	1,37	6,44
50	0,95	—	6,18
60	—	—	5,56

[1]) Ann. chim. phys. **10**, 394 (1897).

Das zur Ermittlung der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur angewendete Verfahren bestand darin, daß zunächst im Autoklaven bei 0° eine gesättigte Lösung hergestellt und darauf die gesamte Apparatur im Thermostaten langsam erwärmt wurde. Die Temperatur der Lösung wurde unmittelbar nach ihrer Entnahme durch Hineinhalten eines Thermometers ermittelt. Es fiel auf, daß auch die 60° C warme Lösung aus dem Autoklaven klar hervorsprudelte und sich unter Atmosphärendruck noch etwa 10 Sek. lang unzersetzt hielt. Erst nach Ablauf dieser Zeit wurde, nun allerdings sehr stark, krystallwasserhaltiges Magnesiumcarbonat abgeschieden.

Eigenschaften der gesättigten Magnesiumcarbonat- bzw. -bicarbonatlösung.

Bereits von Bineau[1]) und später von Soubeiran ist festgestellt worden, daß eine Lösung von Magnesiumcarbonat stets doppelt so viel CO_2 enthält, wie der Formel $MgCO_3$ entspricht.

Monhaupt[2]) hat versucht, festes Bicarbonat aus der Lösung durch Ausfällen mit Alkohol zu isolieren, er erhielt aber stets nur wasserhaltiges Monocarbonat von der Zusammensetzung $MgCO_3, 3H_2O$. Ähnliche Erfahrungen sind auch im Verlauf der vorliegenden Arbeit gemacht worden. Festes Magnesiumbicarbonat konnte aus der Lösung nicht abgeschieden werden, es sind aber analytische Belege beigebracht worden, daß der Bodenkörper, über dem sich die konzentrierte Magnesiumlösung unter den hohen Drucken bildet, aus festem Magnesiumbicarbonat besteht.

Bei den am häufigsten zur Anwendung gelangten Versuchstemperaturen (18° C und darüber) trat allerdings nach Beendigung des Versuches im Augenblick des Ausströmens des Überdruckes aus der Apparatur bzw. beim Öffnen des Autoklaven eine deutlich erkennbare Zersetzung des Bodenkörpers ein, so daß bei seiner Analyse nur die Zusammensetzung $MgCO_3, 3H_2O$ festgestellt werden konnte. Dadurch, daß ein Versuch bei starkem Frostwetter im Freien ausgeführt und

[1]) Ann. chim. phys. 51, 301 (1857).
[2]) Chem.-Ztg. 28, 868 (1904).

die Öffnung des Autoklaven sowie das Abfiltrieren der Lösung vom Bodenkörper bei -5^0 C vorgenommen wurde, gelang es, eine Substanz von der Zusammensetzung 2,1 MgO, 3 CO_2 zu isolieren. Die nach dem Schema der Elementaranalyse ausgeführte Bestimmung ergab die Werte: 0,8494 MgO, 1,3262 CO_2. Eine Feststellung des Wassergehaltes war nicht möglich, da die Substanz wohl durch Pressen zwischen Fließpapier schnell getrocknet, aber nicht im Exsiccator gewichtskonstant gemacht werden konnte. Auch bei -5^0 C zersetzt sich das feste Magnesiumbicarbonat unter Atmosphärendruck noch ziemlich schnell, wie an dem Blasenwerfen der auf dem Filter befindlichen Substanz zu erkennen war. Wenn auch die mitgeteilte Analyse keinen quantitativen Wert besitzt, so erweist sie jedenfalls das tatsächliche Vorhandensein von festem Magnesiumbicarbonat.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß eine unter höherem Druck hergestellte, konzentrierte Magnesiumbicarbonatlösung ihren Titer nur langsam verändert, wenn sie plötzlich unter Atmosphärendruck gelangt. Da diese Tatsache für zahlreiche geologische Vorgänge eine große Bedeutung hat, ist versucht worden, die Zersetzungsgeschwindigkeit zahlenmäßig festzulegen. Zu diesem Zweck wurden 200 ccm einer 7,5 prozent. $MgCO_3$-Lösung, wie sie bei 18^0 unter 56 Atm. CO_2-Druck gewonnen worden war, im offenen Becherglas (400 ccm) an der Luft stehen gelassen und von Zeit zu Zeit auf ihre Konzentration geprüft. Nach einer Stunde betrug ihr Gehalt an $MgCO_3$ 7 %, nach 24 Stunden 5 %, und nach Verlauf von drei Wochen 1,13 %. Mäßiges Schütteln und geringes Erwärmen führten keinen erheblich schnelleren Zerfall herbei. Eine wesentlich längere Haltbarkeit zeigte die Magnesiumbicarbonatlösung unter 1 Atm. Druck, wenn die Flüssigkeit nicht mit Luft, sondern mit reinem Kohlendioxyd in Berührung blieb, wie es innerhalb des Autoklaven nach Abströmenlassen des Überdruckes der Fall war. Unter diesen Verhältnissen behielt eine 3,68 prozentige $MgCO_3$-Lösung ihre Konzentration acht Tage lang unverändert bei.

Es wurden dann noch mit Magnesiumbicarbonatlösungen verschiedenster Konzentration bei 18^0 C spezifische Gewichtsbestimmungen und elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen, be-

zogen auf die Einheit $cm^{-1}\,Ohm^{-1}$, vorgenommen. Die Kenntnis der Leitfähigkeit solcher Lösungen ist, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, für die Erklärung gewisser elektrischer Vorgänge innerhalb der Erdrinde von Wichtigkeit. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes diente das Aräometer, zur Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen die Wheatstonesche Brücke mit dem Telephon. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes betrug 0,4242 cm^{-1}. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle IV zusammgestellt.

Tabelle IV.

Lfde. Nr.	$MgCO_3$-Gehalt in %	$Mg(HCO_3)_2$-Gehalt in %	Spez. Gewicht bei 18° C.	Ohm-Widerstand bei 18°	Leitfähigkeit $\lambda_{18} \cdot 10^6$
1	7,49	13,00	1,104	17	24948
2	6,32	11,53	1,088	17,5	24240
3	4,81	8,34	1,066	18,5	22875
4	3,49	6,05	1,048	21,4	19820
5	2,68	4,65	1,037	23,5	18125
6	2,02	3,51	1,029	27,4	15475
7	1,61	2,79	1,023	31,6	13422
8	1,31	2,28	1,019	37,3	11370
9	1,01	1,76	—	44,7	9487
10	0,80	1,39	—	52,2	8125
11	0,53	0,93	—	75,3	5632
12	0,35	0,61	—	105,9	4005
13	0,26	0,46	—	131,8	3218
14	0,10	0,18	—	282,6	1501
15	0,08	0,14	—	360,2	1178
16	0,04	0,07	—	674,9	628
17	0,016	0,028	—	1475	288
18	0,008	0,014	—	2635	161

Wie die Tabelle zeigt, ist die elektrolytische Leitfähigkeit der Magnesiumbicarbonatlösung eine recht große. Sie gleicht etwa der einer Cadmiumchloridlösung, welche in einer Konzentration von 1:10 nach Grotrian[1]) die Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^6 = 24100$ besitzt. Es bestätigt sich hiermit die Annahme

[1]) Wied. Ann. 18, 177 (1883).

Gjaldbaeks[1]), daß das Magnesiumbicarbonat in seiner Lösung weitgehend dissoziiert ist.

Die verschiedenen Formen des Magnesiumcarbonats.

Das in der Natur vorkommende Magnesiumcarbonat ist meistens wasserfrei. Als solches führt es den Namen Magnesit. Seltener findet es sich mit 3 Molekülen Krystallwasser als Nesquehonit und in wenigen seltenen Fällen als Pentahydrat, dessen Identität mit dem Lansfordit Leitmeier[2]) nachgewiesen hat. Basische Carbonate verschiedener Zusammensetzung sind bekannt unter den Namen Hydromagnesit, Giorgiosit, Hydrogiobertit, Artinit und Brugnatellit.[3]) Auf künstlichem Wege sind den Literaturangaben zufolge[4]) hergestellt worden: wasserfreies Magnesiumcarbonat, Hydrate mit 1, 2, 3, $3^3/_4$, 4 und 5 Mol. Wasser und basische Carbonate sehr verschiedener Zusammensetzung.

Die Existenz einiger dieser künstlichen Carbonate, besonders der mit 4 und $3^3/_4$ Mol. Wasser, ist umstritten. Es ist daher die günstige Gelegenheit, welche die vorhandene Apparatur bot, benutzt worden, um die Bedingungen, unter denen sich die einzelnen Modifikationen bilden, einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Nach Gjaldbaek[5]), der in einer umfangreichen Arbeit neuerdings die Herstellung verschiedener Magnesiumcarbonate und ihre Umwandlung in einander studiert hat, zeigen die beiden Formen, unter denen das Pentahydrat vorkommt[4]), das tafelförmige und das säulenförmige, dieselbe Löslichkeit und dieselbe Reaktion, sind also wohl als identisch anzusehen. In der vorliegenden Arbeit wurden große Mengen des Pentahydrats dargestellt, indem ein Liter einer konzentrierten Bicarbonatlösung (7,5 % $MgCO_3$) längere Zeit bei 0° an der Luft stehen gelassen wurde. Die mikroskopische Untersuchung (vergr. 1 : 68) des so gewonnenen Pentahydrats ließ große, tafelförmige und säulenförmige Krystalle nebeneinander erkennen, die beide dem monoklinen System

[1]) Den Kgl. Vet. og Landbohojskole, Aarskrift 1921, S. 245.
[2]) Ztschr. f. Kryst. 47, 114 (1909).
[3]) Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, 220 (1912).
[4]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. II, Abt. 2, 459 (1909).
[5]) A. a. O.

anzugehören schienen. Die quantitative Untersuchung der im Exsiccator bei 0° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab genau die Zusammensetzung $MgCO_3, 5H_2O$.

Bei Zimmertemperatur ist das Pentahydrat nicht beständig. Gjaldbaek gibt an, daß sich das Pentahydrat bei 5,7° in das Trihydrat umlagert, Leitmeier[1]) vermutet die Grenze der beiden Entstehungstemperaturen zwischen 6 und 10° und Engel[2]) endlich hat festgestellt, daß unterhalb 16° das Pentahydrat die beständige Form ist, zwischen 16 und 22° aus der wäßrigen Lösung sich ein Gemisch von Pentahydrat und Trihydrat abscheidet und oberhalb 22° ausschließlich Trihydrat entsteht. Um diese Unstimmigkeit der verschiedenen Angaben aufzuklären, wurden gleiche konzentrierte Bicarbonatlösungen bei 8°, 18° und 25° C im Becherglas zwecks Eindunstung an der Luft stehen gelassen. Die bei 8° abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop sowohl wie bei der quantitativen Analyse als reines Pentahydrat. Dagegen wurden bei 25° C ausschließlich lange Nadeln und sechsseitige Prismen erhalten, welche dem rhombischen System angehörten. Ihre quantitative Zusammensetzung war: $MgCO_3, 3H_2O$. Bei 18° wurde ein unter dem Mikroskop deutlich erkennbares Gemisch von Pentahydrat und Trihydrat erhalten, in welchem die Krystalle des Pentahydrats stark zurücktraten. Die quantitative Analyse ergab die Zusammensetzung: $MgCO_3 : H_2O = 1 : 3{,}3$.

Nach diesen Versuchsergebnissen hat die Engelsche Angabe entschieden mehr Wahrscheinlichkeit für sich als die von Leitmeier und von Gjaldbaek. In Übereinstimmung mit Gjaldbaek wird aber die Existenz krystallographisch definierter Hydrate mit 4 und $3^3/_4$ Mol. Wasser für sehr zweifelhaft angesehen. Beim Erwärmen der konzentrierten Magnesiumbicarbonatlösung an der Luft erfolgte bei allen Temperaturen zwischen 20 und 90° C die Abscheidung von reinem Trihydrat. Diese Wahrnehmung scheint in Widerspruch mit den Angaben Leitmeiers[3]) zu stehen, nach denen oberhalb von 60—65° aus der Lösung basisches Carbonat niedergeschlagen wird.

---

[1]) Ztschr. f. Kryst. 47, 114 (1909).
[2]) Compt. rend. 100, 911 (1885).
[3]) Neues Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 50, 669 (1916).

Wurde jedoch eine 90° heiße Lösung an der Luft noch weiter erhitzt, so schieden sich basische Carbonate nicht immer gleicher Zusammensetzung aus. Unter dem Mikroskop konnten in den untersuchten Fällen keine deutlichen Krystalle erkannt werden. Schüttet man festes Trihydrat oder Pentahydrat in mindestens 90° heißes Wasser, so gehen beide Carbonate unter Entweichen von Kohlendioxyd in eine der basischen Formen über. Findet jedoch die Erhitzung der Magnesiumbicarbonatlösung oder des festen Trihydrates auf Temperaturen über 90° C, unter einem CO_2-Überdruck statt, so geht, wie die folgenden Versuche gezeigt haben, weder das normale Carbonat in basisches Carbonat über, noch entstehen beständige, der Analyse zugängliche Hydrate des Carbonats mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser.

Festes Trihydrat wurde in größerer Menge (25 g) im Autoklaven unter 30 Atm. CO_2-Druck gesetzt und auf 100° C erwärmt. Nach etwa $^1/_2$ stündigem Erwärmen wurde die Apparatur schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und das Magnesiumsalz untersucht. Es erwies sich mikroskopisch sowohl wie analytisch als reines Trihydrat. Wollte man annehmen, daß sich vorübergehend basisches Salz gebildet hat, welches beim Abkühlen durch den Kohlensäureüberschuß wieder in normales Carbonat zurückverwandelt worden ist, so hätten sich mindestens noch geringe Mengen des basischen Salzes nachweisen lassen müssen. Dies war aber nicht der Fall. Die Analyse ergab vielmehr genau die Zusammensetzung: $MgCO_3$, $3H_2O$.

Es ist noch zu bemerken, daß beim Erwärmen der konzentrierten Magnesiumbicarbonatlösung an der Luft bei ungefähr 65° stets ein lebhaftes Aufschäumen und Entweichen von CO_2 unter gleichzeitiger Ausscheidung von $MgCO_3$, $3H_2O$ einsetzte.

Um die Entstehungsbedingungen für das wasserfreie Magnesiumcarbonat zu ermitteln, wurde lufttrockenes Trihydrat im Autoklaven unter 30 Atm. CO_2-Druck gesetzt und auf verschiedene Temperaturen über 100° erhitzt. Nach Erwärmung auf 130° und nachfolgender schneller Abkühlung des Autoklaven mit Hilfe einer Kältemischung wurde beim Öffnen ein feuchtes Salz vorgefunden, welches die Feuchtigkeit sehr schnell in sich aufnahm und hernach als Trihydrat erkannt wurde. Offenbar

hatte sich vorübergehend das Engelsche[1]) reaktionsfähige, wasserfreie Magnesiumcarbonat gebildet. Die Gegenwart von Monohydrat, welches A. Nörgaard[2]) beschrieben hat, konnte nicht nachgewiesen werden. Wurde festes Trihydrat im Autoklaven auf 170° erhitzt und wie oben behandelt, so resultierten kleine Rhomboeder des wasserfreien Carbonats, d. h. Magnesit. Auf ganz ähnlichem Wege ist auch Gjaldbaek zu Magnesit gelangt, nachdem es bereits Sénarmont[3]) vor 70 Jahren gelungen war, Magnesit durch Erhitzen von Natriumcarbonat- und Magnesiumsulfatlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 160—175° darzustellen.

Zusammenfassung.

1. Versuche zur Feststellung der Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen CO_2-Drucken bei 18° haben ergeben, daß die Löslichkeit mit steigendem Druck zunimmt bis etwa 18 Atm. Oberhalb dieses Druckes bleibt die Löslichkeit konstant. Die gesättigte Lösung enthält 7,49 % Magnesiumcarbonat oder 13,00 % Magnesiumbicarbonat (auf 100 g Wasser).

2. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Unter einem konstanten CO_2-Druck von 34 Atmosphären verringert eine gesättigte Lösung ihren $MgCO_3$-Gehalt von 8,58 % bei 0° auf 5,56 % bei 60° C.

3. In der konzentrierten Lösung ist das Magnesium quantitativ als Bicarbonat enthalten. Eine unter höherem Druck hergestellte, konzentrierte Magnesiumbicarbonatlösung hält sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange. Wird sie auf höhere Temperatur erwärmt, so tritt bei etwa 65° starkes Aufschäumen und Entweichen von Kohlendioxyd ein unter gleichzeitiger Abscheidung von Magnesiumcarbonat-Trihydrat-Krystallen.

4. Festes Magnesiumbicarbonat, welches unter Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist,

---

[1]) Compt. rend. **101**, 814 (1886); Jahresbericht üb. d. Fortschr. d. Chemie **1**, 466 (1885).

[2]) D. Kgl. danske Vidensk. Selsk. Skr. **2**, 67 (1851).

[3]) Compt. rend. **28**, 693 (1849).

besitzt bei -5° eine genügend verlangsamte Zerfallsgeschwindigkeit, um qualitativ nachgewiesen werden zu können.

5. Die Magnesiumbicarbonatlösungen besitzen eine große elektrolytische Leitfähigkeit. Eine 13,00 prozentige Lösung zeigt etwa die gleiche Leitfähigkeit wie eine 10 prozentige Cadmiumchloridlösung. Das Magnesiumbicarbonat ist also in der Lösung weitgehend dissoziiert.

6. Bei den Versuchen, aus der konzentrierten Magnesiumbicarbonatlösung die verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Magnesiumcarbonate abzuscheiden, ist nur die Darstellung des krystallisierten wasserfreien Carbonats, des Trihydrats und des Pentahydrats gelungen. Krystallisiertes Tetrahydrat, Dihydrat und Monohydrat konnten auf dem eingeschlagenen Wege nicht gewonnen werden.

7. Der Umwandlungspunkt zwischen dem Trihydrat und dem Pentahydrat liegt wahrscheinlich, wie Engel angegeben hat, zwischen 16 und 22°, die neueren Literaturangaben, nach denen er bei 5,7° bzw. zwischen 6 und 10° zu suchen ist, konnten nicht bestätigt werden. Die Umwandlung des Trihydrats in das wasserfreie Carbonat erfolgt nur unter CO_2-Überdrucken und beginnt bereits bei Temperaturen wenig über 100° C. Aber nur oberhalb von etwa 150° C entsteht Magnesit. Das zwischen 100 und 150° C sich bildende wasserfreie Salz besitzt eine ausgesprochene Neigung, sich in Trihydrat zurückzuverwandeln (Engels reaktionsfähiges Magnesiumcarbonat).

Berlin-Lichterfelde, den 5. Februar 1924.

Über Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols.

Von

Emil Fromm und **Ralf Ebert.**

(Eingegangen am 12. März 1924.)

Als Ausgangsmaterial vorliegender Arbeit wurde für Reduktionen und Salzbildungen das rohe, von den Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellte 2,6-Dinitrophenol verwendet. Für die übrigen Versuche wurde das Produkt durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei in die siedende Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, gereinigt. Schmp. 63–64°.

Benzoyl-2,6-dinitrophenol,

$C_6H_3(NO_2)^2(OCOC_6H_5)^1(NO_2)^6$.

2 g Dinitrophenol werden in 2 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade gelöst und allmählich mit 5 g Pyridin versetzt. Nach dem Erkalten wird mit Soda und verdünnter Salzsäure gewaschen. Aus Alkohol farblose flache Nadeln. Schmp. 112°.

0,1292 g gaben 0,2575 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.
0,1604 g „ 13,8 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{13}H_8O_6N_2$:		Gefunden:
C	54,2	54,36 %
H	2,8	3,05 „
N	9,7	9,55 „ .

4-Brom-2,6-dinitrophenol,

$C_6H_2(Br)^4(NO_2)^2(OH)^1(NO_2)^6$.

Zu 10 g in 100 ccm Alkohol fein verteiltem Dinitrophenol (erhalten durch rasches Abkühlen einer heißen Lösung) tropft man langsam 2,9 ccm Brom ein, erwärmt und fällt mit Wasser. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 78°.

Benzoyl-4-brom-2,6-dinitrophenol, $C_6H_2(Br)^4(NO_2)^2(NO_2)^6(OCOC_6H_5)^1$.

Aus dem eben genannten Stoff durch Benzoylieren in Pyridin, wie oben beschrieben. Aus Alkohol weiße, gezackte Nadeln. Schmp. 154°.

0,1541 g gaben 0,2420 g CO_2, 0,0287 g H_2O und 0,0330 g Br.

Berechnet für $C_{13}H_7O_6N_2Br$:		Gefunden:
C	42,5	42,8 %
H	1,9	2,1 „
Br	21,8	21,4 „ .

4-Brom-2,6-dinitroanisol, $C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)^2(Br)^4(NO_2)^6$.

4 g Silbersalz des 4-Brom-2,6-dinitrophenols werden mit 25—30 ccm Jodmethyl übergossen; der Überschuß an Jodmethyl wird abdestilliert und der Rückstand aus 30 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 88°.

0,1496 g gaben 0,0430 g Br.

Berechnet für $C_7H_5O_5N_2Br$:		Gefunden:
Br	28,88	28,74 %.

2,6-Diaminophenol.

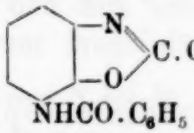
15 g Dinitrophenol und 30—33 g granuliertes Zinn werden mit 210 g konzentrierter Salzsäure übergossen, heiß filtriert, im Filtrat das Diaminophenol mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure ausgefällt und durch Lösen in wenig warmem Wasser und Fällen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt. Ausbeute 95 % der Theorie.

Stuckemberg[1]) will durch Zusammenschmelzen des salzsauren 2,6-Diaminophenols mit der berechneten Menge Benzoylchlorid drei verschiedene Benzoylverbindungen erhalten haben, nämlich ein Dibenzoyldiorthodiaminophenol, $C_6H_3NH(COC_6H_5)OH.NH(COC_6H_5)$, Schmp. 213°, ein Tribenzoyldiorthodiamidophenol, $C_6H_3NH(COC_6H_5)OH.N(COC_6H_5)_2$, Schm. 183 bis 184°, und ein Tetrabenzoyldiorthodiamidophenol, $C_6H_3N(COC_6H_5)_2.OH.N(COC_6H_5)_2$, Schmp. 182°; im Widerspruch damit wurde durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid ein Benz-

[1]) Ann. Chem. **205**, 82—83 (1880).

oxazol gewonnen, durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann ein Tribenzoat.

o-Benzoylamino-μ-phenylbenzoxazol,



5 g salzsaures Diaminophenol werden mit 12 g Benzoylchlorid eine halbe Stunde auf 195° erwärmt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Die feste Masse wird mit verdünnter Natronlauge behandelt. (In der Lösung etwa 0,7 g des Dibenzoylamidophenols, Schmp. 181°.) Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, sehr kleine, zu Büscheln vereinigte weiße Nädelchen. Schmp. 222°.

0,1074 g gaben 0,3039 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
0,1376 g „ 11,2 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
C	76,4	77,17 %
H	4,5	5,1 „
N	8,9	8,9 „ .

Tribenzoyldiamidophenol,

$C_6H_3(OCOC_6H_5)^1(NHCOC_6H_5)^2(NHCOC_6H_5)^6$.

Aus salzsaurem Diaminophenol nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol feine, verfilzte weiße Nadeln. Schmp. 220°, unlöslich in Säuren und Alkalien.

0,1193 g gaben 0,3259 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,1105 g „ 7,0 ccm N bei 29° und 737 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{20}O_4N_2$:		Gefunden:
C	74,3	74,5 %
H	4,6	5,2 „
N	6,4	6,7 „ .

Dibenzoylamidophenol,

$C_6H_3(OH)^1(NHCOC_6H_5)^2(NHCOC_6H_5)^6$.

Aus dem eben beschriebenen Stoff durch Abspaltung eines Benzoyls mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Kälte und Fällen mit Kohlendioxyd. Aus Alkohol feine gelbliche Nadeln. Schmp. 181°. In Alkali mit gelblicher Farbe leicht löslich.

0,1065 g gaben 0,2828 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
0,1252 g „ 9,8 ccm N bei 24° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
C	72,3	72,4 %
H	4,8	5,1 „
N	8,4	8,5 „ .

Pentaacetyldiamidophenol,
$C_6H_3(OCOCH_3)^1[N(COCH_3)_2]^2[N(COCH_3)_2]^6$.

5 g salzsaures Diaminophenol werden mit 7,5 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fügt man Wasser bis zur Lösung hinzu und fällt durch Abstumpfen mit 10prozent. Sodalösung den Stoff aus. Aus Benzol rhombische Tafeln. Schmp. 167°.

0,1300 g gaben 0,2724 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.
0,1507 g „ 11,9 ccm N bei 22° und 736 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_6N_2$:		Gefunden:
C	57,48	57,15 %
H	5,4	5,75 „
N	8,4	8,61 „ .

Triacetyldiamidophenol,
$C_6H_3(OCOCH_3)^1(NHCOCH_3)^2(NHCOCH_3)^6$.

1. 5 g salzsaures Diaminophenol werden mit 5 g Kaliumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid einmal kurz aufgekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit 100 ccm Wasser versetzt und erwärmt, bis alles Essigsäureanhydrid in Lösung gegangen ist; der Stoff scheidet sich beim Erkalten aus, wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert und mit Benzol gewaschen. Feines, weißes Pulver. Schmp. 224°.

2. Man löst einen Teil salzsaures Diaminophenol in einer konzentrierten Lösung von 3 Teilen Natriumacetat in Wasser, fügt einen Überschuß von Essigsäureanhydrid hinzu und läßt 2 Stunden stehen. Aus Wasser weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 224°.

0,1285 g gaben 12,9 ccm N bei 20° und 739 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	11,2	11,11 %.

Diacetylamidophenol,

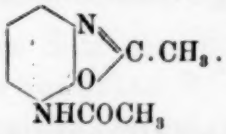
$C_6H_3(OH)^1(NHCOCH_3)^2(NHCOCH_3)^6$.

Der eben beschriebene Stoff wird in möglichst wenig Natronlauge gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Aus Wasser lange dünne Nadeln. Schmp. 165°.

0,1416 g gaben 17,1 ccm N bei 20° und 741 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
N	13,4	13,4 %.

o-Acetylamido-μ-methylbenzoxazol,



Man erhitzt das Triacetyldiaminophenol in einem Ölbad ungefähr 5 Minuten auf 230—235° und wäscht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Aus Benzol feine farblose Nadeln. Schmp. 148°.

0,1293 g gaben 0,2999 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
0,1948 g „ 26,1 ccm N bei 20° und 736 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
C	63,2	63,26 %
H	5,2	5,71 „
N	14,7	14,76 „ .

Monotoluolsulfonyldiaminophenol,

$C_6H_3(OSO_2C_7H_7)^1(NH_2)^2(NH_2)^6$.

Eine Lösung von 35 g p-Toluolsulfochlorid in möglichst wenig Benzol wird mit 5 g salzsaurem Diaminophenol und $^1/_3$-n. Natronlauge im Überschuß ungefähr 20 Stunden geschüttelt. Ausbeute 30% der Theorie. Aus Alkohol durchsichtige farblose Nadeln. Schmp. 141°. In Alkali unlöslich.

0,1268 g gaben 0,2647 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,1891 g „ 18,3 ccm N bei 26° und 733 mm.
0,1348 g „ 0,1160 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3N_2S$:		Gefunden:
C	56,1	56,9 %
H	5,0	5,5 „
N	10,1	10,3 „
S	11,5	11,8 „ .

Dibenzoylamidotoluolsulfonylphenol, $C_6H_3(OSO_2C_7H_7)^1(NHCOC_6H_5)^2(NHCOC_6H_5)^6$.

2 g des eben beschriebenen Stoffes werden mit 2,5 g Benzoylchlorid und 5—7 ccm Pyridin vermischt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Sodalösung gewaschen. Aus Benzol farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 191°. In verdünnten Säuren unlöslich.

0,1183 g gaben 0,2887 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.
0,1531 g „ 8,1 ccm N bei 18° und 737 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{22}O_5N_2S$:		Gefunden:
C	66,66	66,56 %
H	4,53	4,7 „
N	5,76	5,89 „ .

Di-o-toluolsulfonylamidophenol, $C_6H_3(OH)^1(NHSO_2C_7H_7)^2(NHSO_2C_7H_7)^6$.

1 Teil salzsaures Diaminophenol wird mit einem Gemisch von 3 Teilen p-Toluolsulfochlorid in 3—4 Teilen Pyridin übergossen, nach dem Erkalten mit 5—7 Teilen Alkohol versetzt und unter Rühren langsam verdünnte Salzsäure hinzugegeben. Aus Benzol feine weiße Nadeln. Schmp. 190°. In Alkali leicht löslich, in verdünnten Säuren unlöslich.

0,1293 g gaben 0,2648 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.
0,1616 g „ 9,7 ccm N bei 20° und 742 mm.
0,1331 g „ 0,1424 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_5N_2S_2$:		Gefunden:
C	55,56	55,85 %
H	4,63	4,71 „
N	6,48	6,67 „
S	14,81	14,70 „ .

Di-o-aminoanisol, $C_6H_3(OCH_3)^1(NH_2HCl)^2(NH_2HCl)^6$.

5 g Dinitroanisol werden mit 12 g granuliertem Zinn und 60 ccm konzentrierter Salzsäure auf 50—60° erwärmt und nach Eintritt der Reaktion durch Kühlung bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung wird mit etwas Wasser verdünnt und im Vakuum im Kohlendioxydstrom auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Krystallabscheidung eingedampft; der Rückstand wird in 600—700 ccm Wasser gelöst, das Zinn mit

Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit Alkohol Äther aufgenommen. Ausbeute 60% der Theorie.

0,1414 g gaben 0,2083 g CO_2, 0,0793 g H_2O und 0,0469 g Cl.

Berechnet für $C_7H_{12}ON_2Cl_2$:		Gefunden:
C	39,81	40,17 %
H	5,68	6,27 „
Cl	33,65	33,17 „ .

Di-o-benzoylamidoanisol,
$C_6H_3(OCH_3)^1(NHCOC_6H_5)^2(NHCOC_6H_5)^6$.

Aus dem salzsauren Salz des eben beschriebenen Stoffes durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann. Aus kalter Eisessiglösung mit Ligroin gefällt, kleine Nädelchen. Schmp. 157°.

0,1405 g gaben 0,3726 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.
0,1865 g „ 13,5 ccm N bei 24° und 747 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_2$:		Gefunden:
C	72,8	72,32 %
H	5,2	5,38 „
N	8,1	7,93 „ .

Di-o-acetylamidoanisol,
$C_6H_3(OCH_3)^1(NHCOCH_3)^2(NHCOCH_3)^6$.

2 g salzsaures Diaminoanisol werden mit 7 g krystallisiertem Natriumacetat in 7 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 5 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt. Nach längerem Stehen wird der Stoff mit Kaliumcarbonat ausgefällt. Aus Xylol weiße glänzende Blättchen. Schmp. 222°.

0,1364 g gaben 0,2968 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.
0,1325 g „ 15,1 ccm N bei 22° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:		Gefunden:
C	59,4	59,3 %
H	6,3	6,4 „
N	12,6	12,6 „ .

Di-o-toluolsulfonylamidoanisol,
$C_6H_3(OCH_3)^1(NHSO_2C_7H_7)^2(NHSO_2C_7H_7)^6$.

In ein erkaltetes Gemisch von 3 Teilen p-Toluolsulfochlorid in 3—4 Teilen Pyridin wird ein Teil salzsaures Di-

aminoanisol eingetragen und das sich stark erwärmende Gemisch abgekühlt. Nach einiger Zeit setzt man 15 Teile Alkohol zu und tropft langsam $^1/_2$ n- bis n-Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion hinzu. Aus Benzol. Schmp. 185°.

0,2199 g gaben beim Erhitzen auf 120° während einer Stunde 0,0319 g Benzol ab.

0,1308 g gaben 0,2984 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
0,1579 g „ 8,4 ccm N bei 22° und 746 mm.
0,1405 g „ 0,1209 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_5N_2S_2 + C_6H_6$:		Gefunden:
C_6H_6	14,88	14,5 %
C	61,83	62,2 „
H	5,38	5,64 „
N	5,34	5,88 „
S	12,23	11,82 „ .

0,1388 g gaben 0,2879 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_5N_2S_2$:		Gefunden:
C	56,5	56,56 %
H	4,93	5,08 „ .

Di-o-aminophenetol,
$C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH_2HCl)^2(NH_2HCl)^6$.

5 g Dinitrophenetol werden mit 15 g granuliertem Zinn und 60 ccm konzentrierter Salzsäure bei höchstens 50—55° reduziert. Die noch warme Lösung wird durch Glaswolle filtriert und das salzsaure Diaminophenetol durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in das eiskalte Filtrat als Zinnchlorürdoppelsalz ausgefällt. Dieses wird in 500 ccm Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das salzsaure Salz krystallisiert in breiten, farblosen Nadeln. Ausbeute 75 % der Theorie.

0,1157 g gaben 0,1825 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.
0,1320 g „ 0,0407 g Cl.

Berechnet für $C_8H_{14}ON_2Cl_2$:		Gefunden:
C	42,67	43,02 %
H	6,22	6,34 „
Cl	31,52	30,84 „ .

Das salzsaure Salz verliert im Exsiccator über Kali langsam etwas Salzsäure.

Di-o-acetylamidophenetol,
$C_6H_3(OC_2H_5)^1(NHCOCH_3)^2(NHCOCH_3)^6$.

Darstellung analog dem Diacetylamidoanisol. Aus Alkohol. Schmp. 240°.

0,1446 g gaben 15,4 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
N	11,9	11,86 %.

Di-o-amino-p-kresol,
$C_6H_2(OH)^1(NH_2HCl)^2(CH_3)^4(NH_2HCl)^6$.

2,6-Dinitro-p-kresol vom Schmp. 81° wird mit 2,2 Teilen Zinn und 14 Teilen konzentrierter Salzsäure unter Kühlung reduziert. Es wird filtriert, im Vakuum in Kohlendioxydstrom eingeengt, der Rückstand in viel Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vakuum eingedampft, wobei das salzsaure Salz in derben Nadeln zurückbleibt.

0,1439 g gaben 0,0480 g Cl.

Berechnet für $C_7H_{12}ON_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	33,65	33,36 %.

Triacetyl-o-diamido-p-kresol,
$C_6H_2(OCOCH_3)^1(NHCOCH_3)^2(CH_3)^4(NHCOCH_3)^6$.

5 g salzsaures Diaminokresol werden mit 8 g krystallisiertem Natriumacetat und 8 g Essigsäureanhydrid vorsichtig erwärmt. Die entstandene feste Masse wird pulverisiert und mit Wasser gewaschen. Aus Alkohol seidenglänzende weiße Nadeln, Schmp. 228°.

0,1187 g gaben 11,8 ccm N bei 25° und 734 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden:
N	10,6	10,65 %.

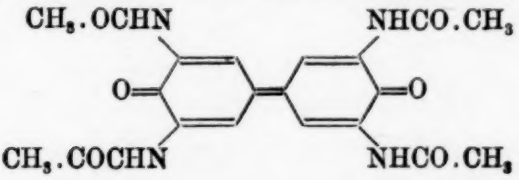
Di-o-acetylamido-p-kresol,
$C_6H_2(OH)^1(NHCOCH_3)^2(CH_3)^4(NHCOCH_3)^6$.

Eine filtrierte lauwarme Lösung des eben beschriebenen Stoffes in 2 n-Natronlauge wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Aus Alkohol mit Wasser gefällt. Schmp. 225—227°.

0,1009 g gaben 0,2195 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
0,1275 g „ 15,5 ccm N bei 30° und 734 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:		Gefunden:
C	59,4	59,3 %
H	6,3	6,6 „
N	12,6	12,66 „ .

Tetraacetylamidodiphenochinon.

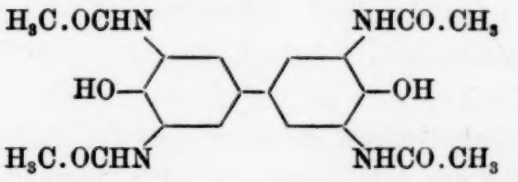


Eine Lösung von N,N′-Diacetyl-2,6-diamidophenol in kalter, sehr verdünnter Natronlauge wird mit sehr verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, mit Eisenchlorid versetzt, bis zum Sieden erhitzt, filtriert, mit heißer, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Zur Analyse aus Anilin umkrystallisiert. Dunkelblauer krystallinischer Niederschlag.

0,1082 g gaben 0,2306 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
0,1245 g „ 16,2 ccm N bei 30° und 747 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6N_4$:		Gefunden:
C	58,2	58,02 %
H	4,8	5,17 „
N	13,6	13,8 „ .

Tetra-acetylamidodiphenol,



Tetraacetylamidodiphenochinon wird durch kurzes Aufkochen in viel Wasser möglichst fein suspendiert und die Flüssigkeit nach dem Erkalten schwach alkalisch gemacht. Dann wird langsam so viel verdünnte Hydrosulfitlösung hinzugefügt, daß sich alles mit dunkelbrauner Farbe löst. Nach dem Filtrieren wird aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure das Tetraacetylamidodiphenol als weißer krystallinischer Niederschlag gefällt. Dieser wird unter mög-

lichstem Luftabschluß aus ungefähr 70 prozent. Alkohol umkrystallisiert, aus dem er sich je nach der Krystallisationstemperatur wasserfrei oder wasserhaltig abscheidet.

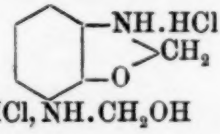
I. 0,1266 g gaben 0,2699 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
0,1227 g „ 0,2614 g CO_2 „ 0,0602 g H_2O.
II. 0,1333 g „ 16,4 ccm N bei 24° und 745 mm.
0,1215 g „ 15,4 ccm N bei 30° „ 746 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	58,0	58,15	58,10 %
H	5,3	5,57	5,50 „
N	13,5	13,45	13,42 „ .

0,0442 g gaben nach $1^1/_2$ stünd. Erhitzen auf 120° 0,0046 H_2O.
0,1246 g „ 0,2367 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
0,1400 g „ 15,4 ccm N bei 23° und 741 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6N_4 + 3H_2O$:		Gefunden:
H_2O	11,6	10,4 %
C	51,3	51,81 „
H	6,0	5,47 „
N	12,0	12,02 „ .

Verbindung des Diaminophenols mit Formaldehyd,



5 g salzsaures Diaminophenol werden mit einer Lösung von 4,2 g Pyridin in 100 ccm 4 prozent. wäßriger Formaldehydlösung übergossen. Nach 3 Stunden wird scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das salzsaure Salz wird durch Lösen in konzentrierter Salzsäure und Fällen mit alkoholischer Salzsäure gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1265 g gaben 0,1896 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
0,1448 g „ 16,4 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_2Cl_2$:		Gefunden:
C	40,17	40,88 %
H	5,02	5,57 „
N	11,7	12,38 „ .

Tribenzoylamidoanisol,

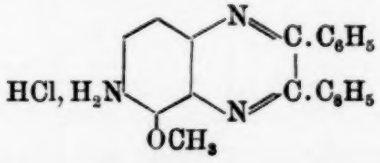
$C_6H_2(OCH_3)^1(NHCOC_6H_5)^3(NHCOC_6H_5)^5(NHCOC_6H_5)^6$.

Eine Lösung von 3,5 g salzsaurem Diaminoanisol in 50 ccm Wasser wird mit Sulfanilsäurediazochlorid (aus 3,3 g Sulfanilsäure) gekuppelt und schwach alkalisch gemacht. Nach 2 Stunden wird mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert und eine Lösung von 13 g Zinnchlorür in 70 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugefügt. Man erwärmt die Lösung langsam auf 60° und läßt einige Stunden unter Luftabschluß stehen. Dann wird unter guter Kühlung mit konzentrierter Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das Benzoat wird aus Benzol umkrystallisiert und zur vollständigen Reinigung aus Alkohol mit Wasser gefällt. Feine weiße Nädelchen. Schmp. 225—226°.

0,1242 g gaben 0,3287 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
0,1533 g „ 12,7 ccm N bei 22° und 747 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{23}O_4N_3$:		Gefunden:
C	72,26	72,18 %
H	4,95	5,11 „
N	9,03	9,17 „ .

Chinoxalinderivat des Triaminoanisols,



Eine, wie oben angegeben, dargestellte stark salzsaure Lösung des Triaminoanisols wird im Vakuum bis zur reichlichen Krystallabscheidung eingedampft, die zurückbleibende Krystallmasse in sehr viel Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die vom Zinnsulfid abfiltrierte Lösung wird dann im Vakuum fast zur Trockne eingedampft. Zu dem Salzrückstand fügt man so viel feinpulverisiertes Natriumcarbonat, daß der größte Teil der noch vorhandenen freien Salzsäure neutralisiert wird und gibt dann die berechnete Menge Benzil, in 50° warmen Alkohol gelöst, hinzu. Das Reaktionsgemisch wird unter öfterem Umschütteln während 5—6 Stunden auf 50° gehalten und die entstandene rote

Lösung vom ungelösten Salz abfiltriert. Aus der roten Lösung scheidet sich auf Zusatz von nicht zu viel Wasser beim Erkalten das salzsaure Salz des Chinoxalinderivats in hellroten Nadeln zusammen mit dem unveränderten Benzil ab. Letzteres wird durch Ausziehen mit Äther entfernt und das salzsaure Salz unter Zusatz von etwas Wasser aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1347 g gaben 0,3422 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{18}ON_3Cl$:		Gefunden:
C	69,42	69,27 %
H	4,95	5,17 „ .

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Über ein neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen.

Von

Hans Schmalfuß.

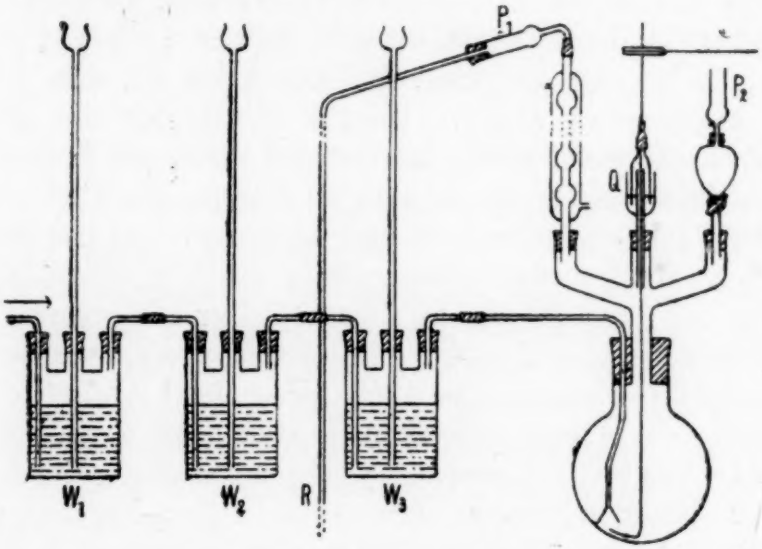
(Eingegangen am 25. April 1924.)

Im Schrifttum sind bisher Verfahren mitgeteilt worden, bei denen zur Darstellung von Methylmagnesiumchlorid mit flüssigem Methylchlorid[1]) in Druckflaschen oder in locker verschlossenen Gefäßen unter starker Kühlung gearbeitet wurde. Bei Verwendung von Methylbromid und Äthylchlorid sind die Schwierigkeiten wegen der wesentlich höheren Siedepunkte verhältnismäßig gering, zumal auch die bisweilen erwünschte Vergasung leicht durch geeignete Kühlung geregelt werden kann. Eine derartige Anordnung bei Versuchen mit Methylchlorid pflegt bei unbequemer Handhabung schlechte Ausbeuten an Grignards Reagens zu liefern, da das Methylchlorid nicht in dem Maße, wie es verbraucht wird, sondern auf einmal in größeren Mengen zugegeben werden muß.[2]) Hierbei hat man außerdem unter starker Kühlung zu arbeiten, wodurch die Ausbeuten noch weiter sinken.[3]) Da das Methylchlorid äußerst reaktionsträge ist, konnte es bisher nicht mit Erfolg in Gasform angewendet werden. Ich fand nun, daß gasförmiges Methylchlorid bei Gegenwart siedenden Äthers und geeigneter Katalysatoren das Magnesium leicht und vollständig unter Bildung von Methylmagnesiumchlorid aufzehrt. Hierbei wird das eingeleitete Gas nahezu vollständig absorbiert.

---

[1]) J. Houben, Ber. **39**, 1746—1748 (1906).
[2]) P. Jolibois, Compt. rend. **155**, 213—215 (1912).
[3]) H. Gilman u. C. Meyers, Chem. Zentralbl. **1923**, III, 735.

Die Bedeutung dieser Reaktion liegt darin, daß Methylmagnesiumchlorid auch noch andere Wirkungen entfalten kann als Methylmagnesiumjodid oder -bromid. Infolgedessen ist es möglich, auf billige und bequeme Weise auch gewisse Körper darzustellen, die bisher durch Grignardierung nicht erhalten werden konnten, worüber später berichtet werden wird. Durch die verwandte Methode wird störender Luftsauerstoff[1]) ohne weiteres ferngehalten, da über der Flüssigkeit eine Äther-Methylchloridatmosphäre steht.



Apparatur für die Grignardierung mit Methylmagnesium-chlorid.

Das Methylchlorid wird durch drei Waschflaschen W_1, W_2, W_3 mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Die Apparatur wird abgeschlossen durch die Phosphorpentoxydröhren P_1 und P_2 und den Quecksilberrührverschluß Q. Das Rohr R leitet überschüssiges Methylchlorid ab. Bei Verwendung von nassem Äther sind zwei Waschflaschen und die Phosphorpentoxydröhren überflüssig.

Als Beispiel beschreibe ich die Darstellung des Diphenylmethyl-carbinols, wobei für die Übertragung auf andere Fälle die Versuchsbedingungen ausführlich wiedergegeben sind (vgl. Figur). 10 g Magnesium versetzte ich mit etwas Äthylbromid, einigen Kryställchen Jod und sehr wenig Äther. Augen-

[1]) Th. Weyl, Die Methoden der organischen Chemie. Bes. Teil, 1026 (1911).

blicklich begann die Reaktion, und es bildete sich der gewünschte Katalysator. Zwei Minuten später überschichtete ich das Magnesium mit trockenem Äther, erhitzte auf dem Wasserbade und leitete Methylchlorid durch ein unten trichterförmig erweitertes Rohr in so lebhaftem Strome ein, daß das Gas noch fast quantitativ absorbiert wurde. Anfangs sah die Lösung infolge des Jodgehalts rotbraun aus, bald entfärbte sie sich, dann entstand ein flockiger, weißer Niederschlag. Schließlich wurde das Reagens schwarzgrau. Nach dreistündigem Rühren war das Magnesium bis auf einen kleinen Rest verzehrt. Nun ließ ich 20 g Benzophenon, in etwa 80 ccm trockenen Äthers gelöst, so langsam zufließen, daß der Äther aus dem Kühler noch tropfenweise abfloß. Hierbei färbte sich die Lösung an der Einfallstelle gelb. Die Lösung selbst wurde zunächst violett, dann violettgrau. In etwa 10 Minuten war die Reaktion beendet. Ich erwärmte noch eine halbe Stunde unter Rühren auf dem Wasserbade. Dann setzte ich ungefähr 100 ccm Wasser und etwa 50 ccm ca. 10prozentiger Essigsäure hinzu. In äußerst heftiger Reaktion bildete sich das gewünschte Diphenyl-methyl-carbinol, das durch zweimaliges Ausäthern und Abtreiben des Äthers, zuletzt im Vakuum, mit einer Ausbeute von 21,6 g = 98% (Schmp. 80°) erhalten wurde. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus einem Äther–Ligroingemisch war die Substanz leicht rein zu erhalten (Schmp. 81°).

Auffällig war es, daß keinerlei Schmieren auftraten, und auch die ätherische Lösung kaum gefärbt war.

Dem Verfahren kommt auch technische Bedeutung[1]) zu. Denn es ist bequem und billig.

[1]) H. Schmalfuß, Chem. Zentralbl. 1923, IV, 721.

Über das 2-Methyl-4-benzylchinolin.

Von

Erich Rosenhauer.

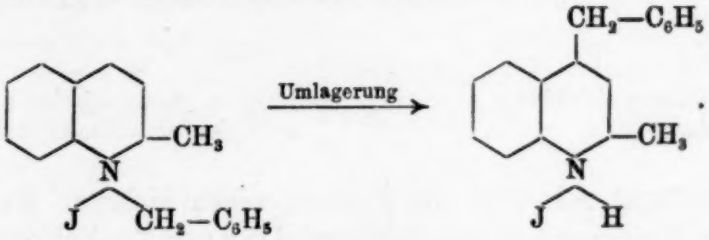
(Unter Mitwirkung von **Th. Grafenberger.**)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. September 1923.)

Es wurde versucht, das schon von W. König dargestellte α-Benzylchinaldin durch Umlagerung von Chinaldinjodbenzylat zu erhalten. Eine Umlagerung vollzog sich auch glatt; beim kurzen Erhitzen im Bombenrohr auf 228° bildet sich ein bräunlich krystallinischer Körper (jodwasserstoffsaures Salz), aus dem durch Ammoniak eine gut krystallisierende farblose Base gewonnen wurde.

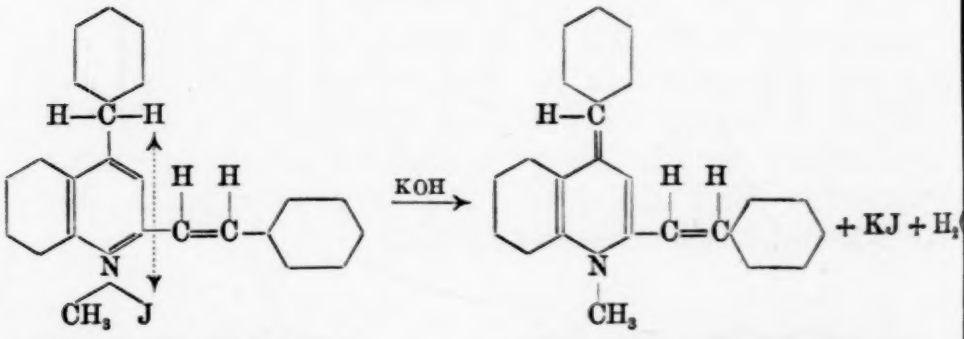
Die Analyse zeigte zwar einwandfrei den Eintritt der Benzylgruppe ins Molekül; doch führten weitere Versuche mit dem Umlagerungsprodukt zu dem sicheren Schluß, daß bei besetzter 2-Stellung der Benzylrest verhältnismäßig leicht in die 4-Stellung des Chinolinkerns wandert, daß also aus Chinaldinjodbenzylat durch Umlagerung das jodwasserstoffsaure Salz des 2-Methyl-4-benzylchinolins entsteht:



Es konnte leicht nachgewiesen werden, daß die 2-Methylgruppe des Chinaldins unversehrt geblieben war. Zu diesem

Zweck führten wir eine Reihe von Kondensationen der neuen Verbindung mit aromatischen Aldehyden, wie Benzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Phtalsäureanhydrid aus. Die Kondensationsprodukte zeigen sämtlich die charakteristischen Merkmale der entsprechenden Chinaldinverbindungen; sie unterscheiden sich von diesen nur durch die schwächere Basizität und die schwerere Löslichkeit. Es entstanden so das 2-Benzal-4-benzylchinaldin, das 2-Dimethylaminobenzal-4-benzylchinaldin, das 2-m-Nitrobenzal-4-benzylchinaldin und das 4-Benzylchinophtalon.

Ebenso leicht gelang der Nachweis eines labilen Wasserstoffatoms in der 4-Stellung des Chinolinkerns — das nur durch die dort sitzende Benzylgruppe geliefert werden konnte — durch das 2-Benzal-4-benzylchinaldinjodmethylat (die 2-Stellung kommt nicht in Betracht, da ja die zwei beweglichen Wasserstoffatome der 2-Methylgruppe durch die Kondensation mit Benzaldehyd ausgeschaltet sind). Man erhält nämlich aus dem erwähnten Jodmethylat mittels alkoholischer Kalilauge durch Jodwasserstoffabspaltung einen in prächtigen gelbroten Nadeln krystallisierenden Körper, der halogenfrei ist. (Benzalchinaldinjodmethylat dagegen wird durch alkoholische Kalilauge glatt in Benzaldehyd und die gelbe Chinaldinisobase gespalten.)



2-Benzal-4-benzylchinaldinjodmethylat

1-Methyl-2-phenyläthylen-4-phenylmethylen-chinolindihydrid-1,4

Erwähnt sei noch die Bildung eines violetten Farbstoffs bei der Kondensation von 2-Methyl-4-benzylchinolinjodmethylat mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, der aus Chloroform in metallisch grün glänzenden Prismen erhalten wurde.

Über die Konstitution dieses Farbstoffs, wie überhaupt die allgemeine Anwendbarkeit der in diesem kurzen Bericht beschriebenen Umlagerung wird seinerzeit berichtet werden.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. Otto Fischer, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle für wertvolle Ratschläge und die Überlassung des kostbaren Ausgangsmaterials ergebenst zu danken.

Versuchsteil.

2-Methyl-4-benzylchinolin.

Chinaldinjodbenzylat wurde fein gepulvert und ungefähr 5 Minuten im kurzen Bombenrohr im Ölbad auf 230° erhitzt. Durch längeres Behandeln der rotbraunen Schmelze mit kaltem Aceton entsteht ein bräunlicher Krystallbrei, der nochmals am Rückflußkühler mit Aceton ausgekocht wurde. Nach dem Abnutschen hinterbleiben schwach gelb gefärbte Nadeln, jodwasserstoffsaures 2-Methyl-4-benzylchinolin.

Ausbeute: Aus 20 g Chinaldinjodbenzylat erhielt man 10 g jodwasserstoffsaures Salz.

Das Salz wurde im Scheidetrichter in wenig Wasser suspendiert, mit Ammoniak im Überschuß versetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Pottasche und Abdampfen des Äthers bleibt ein bräunliches Öl zurück, das beim Erkalten erstarrt. Feine, lange, farblose Nadeln aus Petroläther. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. Schmp. 63°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

War die Base noch stark verunreinigt, so wurde der Ätherrückstand durch Lösen in wenig Alkohol und Einleiten von trockener Salzsäure ins salzsaure Salz verwandelt, und daraus die reine Base gewonnen.

0,1074 g gaben 5,86 ccm N bei 18° und 735 mm.
0,11 g „ 5,81 ccm N bei 18° und 735 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:		Gefunden:	
N	6,01	6,19	6,14 %.

Salze.

Pikrat: Die Base wurde in heißem Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Pikrinsäurelösung im Überschuß versetzt. Gelbe grobe Nadeln vom Zers.-P. 185°.

0,1249 g gaben 0,2709 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.
0,1039 g „ 9,45 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{18}N_4O_7$:		Gefunden:
C	59,73	59,59 %
H	3,89	4,1 „
N	12,12	12,42 „ .

Salzsaures Salz: In die heiße alkoholische Lösung der Base wird trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Farblose, schuppige Krystalle vom Zers.-P. 216°.

0,1521 g gaben 0,0804 g AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N.HCl$:		Gefunden:
Cl	13,15	13,07 % .

Jodwasserstoffsaures Salz: Die heiße alkoholische Lösung der Base wird mit Jodwasserstoffsäure im Überschuß versetzt. Gelbe, verfilzte Nadeln vom Zers.-P. 234°.

0,142 g gaben 0,0934 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N.HJ$:		Gefunden:
J	35,14	34,76 % .

Jodmethylat: Die Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl 2 Stunden im Bombenrohr auf etwa 100° erhitzt. Aus Methylalkohol gelbe Schuppen vom Zers.-P. 194°. Ausbeute nahezu quantitativ.

0,127 g gaben 0,0801 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_3$:		Gefunden:
J	33,83	34,07 % .

2-Benzal-4-Benzylchinaldin.

1 g Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd etwa 4 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt. Der harzige Rückstand wird in heißem Alkohol gelöst und mit Salzsäure im Überschuß versetzt. Nach dem Erkalten fällt das salzsaure Salz in Form von intensiv gelben, groben Krystallen aus vom Zers.-P. 231°. Das Salz wird in Aceton

suspendiert und durch Zusatz von wenig Ammoniak die Base freigemacht, die nach Einengen und längerem Stehen in farblosen, prismatischen Nadeln krystallisiert. In Alkohol, Äther, Aceton, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Schmp. 99°.

0,0391 g gaben 1,56 ccm N bei 20° und 725 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N$:		Gefunden:
N	4,36	4,53 %.

Salze.

Pikrat: Die heiße alkoholische Lösung der Base wird mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Gelbe, verfilzte Nadeln vom Zers.-P. 237°.

0,1127 g gaben 0,2699 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.
0,1039 g „ 9,45 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}N_4O_7$:		Gefunden:
N	10,18	10,38 %
C	65,44	65,31 „
H	4,03	4,18 „ .

Salzsaures Salz: Die Base wird in heißem, absolutem Alkohol gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Feine, hellgelbe Nadeln vom Zers.-P. 231°.

0,1132 g gaben 0,0446 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N.HCl$:		Gefunden:
Cl	9,91	9,75 %.

Jodmethylat: 0,25 g Base werden mit Jodmethyl im Überschuß etwa 8 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr erhitzt. Die hellbraune Krystallmasse ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol; daraus gelbe Krystalle vom Zers.-P. 224°. Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung tritt teilweise Zersetzung ein.

Reiner wurde das Jodmethylat erhalten, indem man das 2-Methyl-4-benzylchinolinmethyljodid in überschüssigem Benzaldehyd löst und einige Sekunden bis zum Aufschäumen erhitzt. Beim Erkalten intensiv gelbe Krystalle, die nach dem Behandeln mit kaltem Aceton den Zer.-P. 224° zeigen.

N-Bestimmung nach Pregl[1]).

9,15 mg gaben 0,267 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{22}NJ$:		Gefunden:
N	3,01	3,29 %.

1-Methyl-2-phenyläthylen-4-phenylmethylen-chinolindihydrid-1,4.

2-Benzal-4-benzylchinaldinjodmethylat (nach der ersten Methode dargestellt) wurde fein gepulvert, in heißem Methyl-Äthylalkohol gelöst und vorsichtig mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Die gelbe Farbe der Lösung schlägt nach rot um, beim Erkalten scheiden sich goldig schimmernde ziegelfarbene Nadeln ab vom Schmp. 140°.

Die krystallisierte Form des gelbroten Körpers ist nur sehr schwer zu erhalten, meist scheidet sich ein amorphes oder fein krystallinisches Pulver aus. Nimmt man dagegen das nach der zweiten Art gewonnene Jodmethylat, so erhält man die jodwasserstofffreie Verbindung ohne jede Schwierigkeit sofort in prächtigen ziegelroten Nadeln vom Schmp. 140°. Leicht löslich in Pyridin, schwerer in Äthylalkohol und Methylalkohol, Äther. Die ursprünglich schön orangeroten Lösungen schlagen beim Kochen in braun um, wobei der unangenehme Geruch von Ammoniumbasen auftritt.

5,3 mg gaben 17,32 mg CO_2 und 3,12 mg H_2O.
8,7 mg „ 0,325 ccm N bei 26° und 748 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N$:		Gefunden:
N	4,17	4,23 %
C	89,51	89,10 „
H	6,31	6,54 „ .

2-p-Dimethylaminobenzal-4-benzylchinaldin.

Äquimolekulare Mengen von 2-Methyl-4-benzylchinolin und p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden unter Zusatz von etwas Chlorzink im Ölbad etwa 4 Stunden auf 140° erhitzt. Man erhält eine metallisch glänzende, harzige Masse, die sich in heißem Aceton mit weinroter Farbe löst. Beim Versetzen der Acetonlösung mit wenig Salzsäure fällt ein braunrotes HCl-Salz aus; aus Alkohol metallisch grün glänzende Prismen.

[1]) Es wurden immer die üblichen 2 % vom N-Volumen abgezogen.

Man suspendiert in Aceton und versetzt im starken Überschuß mit Ammoniak. Nach Einengen braungelbe Krystalle, aus Aceton hellgelbe Prismen vom Schmp. 158°. Leicht löslich in Pyridin, Aceton, schwerer in Alkohol. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast[1]) ergab 364 (Theor. 364,34).

4,522 mg gaben 0,323 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2$:		Gefunden:
N	7,692	7,99 %.

Die halogenwasserstoffsauren Salze sind prächtig violett bis grün krystallisierende Körper. Die Analysen führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen, da anscheinend immer Gemenge von Mono- und Di-Salzen vorliegen.

Pikrat: Zu der heißen Lösung der Base in Aceton gibt man überschüssige Pikrinsäure in Aceton gelöst: braunrote Nadeln vom Zers.-P. 239°. Die Analyse ergab einwandfrei die Addition von 1 Mol. Pikrinsäure an 1 Mol. Base.

3,5 mg gaben 0,375 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{27}N_5O_7$:		Gefunden:
N	11,8	12,0 %.

Jodmethylat: Durch 5 stündiges Erhitzen der gelben Base mit Jodmethyl im Überschuß auf 100° im Bombenrohr bildet sich eine dunkelrote Krystallmasse. Aus Methylalkohol metallisch grün glänzende Prismen vom Zers.-P. 261°, in Alkohol mit intensiv roter Farbe löslich. Jodwasserstoffabspaltung mittels alkoholischer Kalilauge gelang nicht; es trat vielmehr unter Zersetzung Gelbfärbung ein.

6,418 mg gaben 0,31 ccm bei 24° N und 744 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{27}N_2J$:		Gefunden:
N	5,53	5,43 %.

2-m-Nitrobenzal-4-benzylchinaldin.

γ-Benzylchinaldin wurde mit m-Nitrobenzaldehyd im Überschuß im Ölbad etwa 5 Stunden auf 150° erhitzt: es hinterbleibt eine braune krystalline Masse. Aus Aceton schöne,

[1]) Ber. 55, 1051 (1922).

gelbe Krystalle vom Schmp. 182°. Löslich in Pyridin, Aceton, schwerer in Alkohol.

4,88 mg gaben 0,353 ccm N bei 24° und 744 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{28}N_2O_2$:	Gefunden:
N 7,65	7,96 %.

Pikrat: Die gelbe Base wurde mit viel Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in der Hitze versetzt. Nach Einengen gelbe Nadeln vom Zers.-P. 217°.

1,4 mg gaben 0,1499 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}N_5O_9$:	Gefunden:
N 11,76	11,98 %.

4-Benzylchinophtalon.

γ-Benzylchinaldin wurde mit feingepulvertem Phtalsäureanhydrid im Überschuß bei 160° während 3 Stunden im Ölbad erhitzt; es entsteht ein bräunlicher Krystallkuchen. Aus Alkohol gelbe verfilzte Nadeln, die sich ganz ähnlich wie Chinolin gelb verhalten. Schmp. 236°.

4,86 mg gaben 0,166 ccm N bei 24° und 744 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{17}NO_2$:	Gefunden:
N 3,85	4,04 %.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

Zur Kenntnis des o-Oxy-diphenyls.

Von

K. v. Auwers und **G. Wittig.**

(Eingegangen am 6. Mai 1924.)

Übereinstimmend ist in neuerer Zeit auf verschiedenen Wegen gezeigt worden, daß Phenyl und andere aromatische Radikale erheblich mehr Valenz beanspruchen als Alkyle, und diese Verschiedenheit den Verlauf von Reaktionen entscheidend beeinflussen kann. Es schien daher nicht zwecklos, zu prüfen, ob ein Phenol, das an Stelle aliphatischer Seitenketten einen aromatischen Rest enthält, sich etwa in seinen Umsetzungen charakteristisch von den gewöhnlichen Phenolen unterscheiden werde. Aus diesem Grunde haben wir eine Reihe typischer Phenolreaktionen mit dem noch wenig untersuchten o-Oxy-diphenyl ausgeführt und berichten im folgenden darüber.

Im wesentlichen haben sich keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen dem o-Phenyl-phenol und beispielsweise dem o-Methyl-phenol herausgestellt, denn daß die einzelnen Reaktionen bei dem Diphenyl-derivat regelmäßig träger verlaufen als beim Kresol, ist eine Erscheinung, die in bekannter Weise mit dem höheren Molekulargewicht der Verbindung zusammenhängt. Im übrigen spielen sich die Lederer-Manassesche und die Friedel-Craftssche Reaktion, die Friessche Verschiebung bei Phenol-estern und die Claisensche Umlagerung von Phenol-allyläthern, der Kuppelungsprozeß und anderes mehr beim o-Oxy-diphenyl genau nach bekannten Mustern ab. Insbesondere übt das Phenyl keinen merklichen Einfluß auf die Ortswahl der eintretenden Substituenten aus, denn bei all

den genannten Reaktionen entstehen ortho- oder para-Derivate oder beide nebeneinander nach denselben Regeln, wie aus einkernigen Phenolen.

Die Konstitution der einzelnen Verbindungen ergab sich meist ohne weiteres aus ihren Eigenschaften, wie aus den Angaben im experimentellen Teil zu ersehen ist. Nur der Nachweis, daß bei der Claisenschen Umlagerung auch in diesem Fall eine ortho-Verbindung entsteht, verursachte einige Schwierigkeit. Man hatte beabsichtigt, einerseits dieses Allyl-oxy-diphenyl, andererseits das seiner Struktur nach bekannte para-Propionyl-derivat des Oxy-diphenyls zu den entsprechenden Säuren zu oydieren, aus deren Identität oder Nichtidentität sich die Konstitution der fraglichen Allyl-verbindung ergeben mußte. Die Oxydation gelang aber nur beim Allyl-derivat. Es wurde daher schließlich der umgekehrte Weg eingeschlagen: man reduzierte beide Substanzen zu Propyl-oxy-diphenylen und stellte deren Verschiedenheit fest; daraus folgte, daß das allylierte Phenol, wie erwartet, ein ortho-Derivat ist.

Nur bei den Brom-derivaten des Oxy-diphenyls wurden auffallende Beobachtungen gemacht. Die Bromierung selber verlief allerdings nach dem üblichen Schema, aber die erhaltenen Körper: ein Mono-, ein Di- und ein Tri-substitutionsprodukt erwiesen sich merkwürdig empfindlich gegen Alkali, denn alle diese Substanzen lösen sich zwar in dünner Lauge unverändert auf, werden aber durch 2 n-Natronlauge schon in der Kälte rasch in alkaliunlösliche, zum Teil rot gefärbte amorphe Produkte verwandelt. Bei dem Tribrom-derivat wird dabei ungefähr der dritte Teil seines Broms herausgenommen. Dieses Verhalten erinnert an Erscheinungen, die sonst nur bei gewissen Phenolen mit Halogen in der Seitenkette auftreten[1]), und läßt auf eine ungewöhnliche Lockerung von kernständigem Brom in diesen Oxydiphenyl-derivaten schließen. Die schwierige Reinigung und anscheinend leichte Veränderlichkeit dieser Substanzen hat vorläufig ihre genaue Untersuchung verhindert, doch soll diese noch nachgeholt werden.

Von einigen Allyl- und Propenyl-derivaten sowie dem o-Propyl-o-kresol wurden die physikalischen Kon-

[1]) Vgl. z. B. Auwers, Ber. 32, 3583 (1899); 34, 4256 (1901).

Nr.	Formel	Siedep.$_{13}$	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
1		167—168°	1,061	1,597	+0,89	+0,96	+35 %	—
2		176—178°	1,072	1,601	+0,77	+0,83	+32 %	+35 %
3		169—172°	1,047	1,579	+0,63	+0,67	+29 %	—
4		185—187°	1,086	1,627	+1,39	+1,49	+59 %	+66 %
5		174—175°	1,052	1,608	+1,48	+1,59	+59 %	—

stanten bestimmt. Wir geben hier die spezifischen Exaltationen dieser Verbindungen und einige andere Daten wieder (vgl. vorstehende Tabelle).

Die drei ersten Verbindungen haben etwas niedrigere Exaltationen als die Stammsubstanz, das Diphenyl[1]), was, wie in ähnlichen Fällen, auf die Nachbarstellung der Substituenten zurückzuführen ist. Der Zutritt einer aktiven Konjugation in den beiden letzten Substanzen verstärkt in bekannter Weise die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen und erhöht gleichzeitig Siedepunkt, Dichte und Index, wie ein Vergleich von Nr. 2 und 4 zeigt.

Experimenteller Teil.

Das von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich bezogene o-Oxy-diphenyl schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Schwerbenzin bei 55—57° und war damit genügend rein.

1. Bromierung.

Zur Gewinnung eines Monobrom-derivats ließ man äquimolekulare Mengen Oxy-diphenyl und Brom in kaltem Eisessig aufeinander einwirken; zur Herstellung des zwei- und dreifach gebromten Körpers erwärmte man die mit den nötigen Mengen Brom versetzten essigsauren Lösungen auf dem Wasserbad.

Das Monobrom-substitutionsprodukt blieb ölig und stellte vermutlich ein Gemisch von Isomeren dar; auf die Trennung wurde verzichtet.

3,5-Dibrom-2-oxy-diphenyl. Blieb nach dem Verdampfen des Eisessigs als Öl zurück, das im Exsiccator erstarrte. Farblose Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 56—57°. Leicht löslich.

0,1849 g verbrauchten 11,28 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{12}H_8OBr_2$:	Gefunden:
Br 48,7	48,7 %.

Als der Körper in wäßrigem Aceton mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde, entstand Benzoesäure; die beiden Bromatome befinden sich also in dem hydroxylhaltigem Kern.

[1]) Auwers u. Frühling, Ann. Chem. 422, 226 (1921).

3,5,4'-Tribrom-2-oxy-diphenyl. Schied sich schon in der Wärme aus der Lösung ab und wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 151—152°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther.

0,2027 g verbrauchten 14,84 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{12}H_7OBr_3$:		Gefunden:
Br	58,9	58,5 %.

Bei der Oxydation mit Permanganat erhielt man p-Brombenzoesäure vom Schmp. 250°, woraus sich die Konstitution des Körpers ergibt.

In kalter n-Natronlauge löst sich das Phenol glatt auf und kommt beim Ansäuern unverändert wieder heraus. 2 n-Lauge verwandelt ihn dagegen sofort in eine amorphe rote Substanz, über die später berichtet werden soll.

Der Methyläther des dreifach gebromten Phenols läßt sich in dünner Lauge mit Dimethylsulfat ohne Schwierigkeit gewinnen. Derbe Prismen aus Alkohol. Schmp.: 98—98,5°. Leicht löslich.

0,1120 g verbrauchten 8,00 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{13}H_9OBr$:		Gefunden:
Br	57,0	57,1 %.

Das Benzoyl-derivat wurde nach Schotten-Baumann gewonnen. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 132—133°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1042 g verbrauchten 6,09 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{19}H_{11}O_2Br_3$:		Gefunden:
Br	46,9	46,7 %.

2. Lederer-Manassesche Reaktion.

3,5-Di-[oxymethyl]-2-oxy-diphenyl. Es wurden zahlreiche Versuche zur Kondensation von Oxy-diphenyl mit Formaldehyd angestellt, wobei Mengenverhältnis, Konzentration, Temperatur und Kondensationsmittel — Natronlauge oder Calciumhydroxyd — geändert wurden, jedoch entstanden fast stets Öle oder Harze. Bei folgender Arbeitsweise erhielt man dagegen ein gut definiertes Produkt: Zu 10 g Oxy-diphenyl in 100 ccm 5 prozent. Natronlauge gab man 20 g Formaldehyd-

lösung — etwa 4 Mol. Aldehyd — und ließ die Mischung eine Woche bei Zimmertemperatur stehen. Fügte man dann unter Umrühren tropfenweise verdünnte Essigsäure zu, so fielen zunächst harzige Klumpen aus, die man beseitigte. Dann folgte ein gut aussehender Niederschlag, der aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden konnte. Ausbeute: 5 g. Erwärmen auf dem Wasserbade oder längeres Stehenlassen setzte die Ausbeute herab.

Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 124,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, mäßig in heißem Wasser, schwer in Benzol. Gibt mit Eisenchlorid eine Blaufärbung.

0,1656 g gaben 0,4438 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	73,0	73,1 %
H	6,1	6,3 „ .

3,5-Di-[brommethyl]-2-oxy-diphenyl. Leitet man in eine Lösung des beschriebenen zweiwertigen Alkohols in Eisessig unter Wasserkühlung Bromwasserstoff ein, so scheidet sich das entsprechende Dibromid in Nadeln ab, die nach Waschen mit Eisessig den reinen Körper darstellen. Ausbeute quantitativ. Schmp.: 100,5—101°. Im allgemeinen leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in Petroläther.

0,1525 g verbrauchten 8,57 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}OBr_2$:		Gefunden:
Br	44,9	44,9 %.

Da die Verbindung in ortho- und in para-Stellung zum Hydroxyl eine CH_2Br-Gruppe enthält, sind ihre Bromatome außerordentlich leicht beweglich. Durch Methylalkohol wird sie schon in der Kälte in den öligen Dimethyläther des Dicarbinols übergeführt; mit Anilin liefert sie ein festes Dianilido-derivat. Untersucht wurden diese Körper nicht. Von Laugen wird das Dibromid, wie analoge Phenolbromide, nicht aufgenommen.

3. Friedel-Craftssche Reaktion.

Der bereits von Hönigschmidt[1]) dargestellte Methyläther des Oxy-diphenyls wurde durch Schütteln der alkalischen

[1]) Monatsh. 22, 570 (1901).

Lösung des Phenols in guter Ausbeute gewonnen. Schmp.: 29°, wie angegeben.

5-Aceto-2-oxy-diphenyl-methyläther. Zu einer Lösung von 5 g des Methyläthers und 2 g Acetylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gab man 4 g Aluminiumchlorid, erwärmte $1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbade, verjagte den Schwefelwasserstoff, zersetzte den Rückstand mit Eis und Salzsäure und trieb mit Wasserdampf unverändertes Ausgangsmaterial ab. Der Rückstand erstarrte und ließ sich, nach dem Verreiben mit wenig eiskaltem Äther, aus Schwerbenzin umkrystallisieren. Die Ausbeute betrug nur etwa 50% der Theorie. Wendete man einen Überschuß von Acetylchlorid an, so erhielt man schwer zu reinigende Produkte, und die Ausbeuten waren noch unbefriedigender.

Schwach gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. 91,5—92°. Leicht löslich in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Petroläther.

0,1244 g gaben 0,3628 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	79,6	79,5 %
H	6,2	6,4 „ .

Denselben Körper erhielt man, als man das auf andere Weise gewonnene (s. unten) **5-Aceto-2-oxy-diphenyl** in Natronlauge mit Dimethylsulfat methylierte.

Das **Semicarbazon** dieses Ketons bildete sich in wenigen Minuten und ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren. Kleine Nadeln vom Schmp. 209 – 210°.

0,1586 g gaben 20,7 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N_3$:		Gefunden:
N	14,8	14,6 % .

4. Friessche Verschiebung.

o-Oxy-diphenyl-acetat. Wurde in bekannter Weise aus Oxy-diphenyl, Eisessig und Phosphoroxydchlorid gewonnen. Schmp.: 62,5—63°. $Sdp._{15}$: 164—165°. Hönigschmidt[1]), der den Körper mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darstellte, gibt keine Konstanten für sein Präparat an.

5-Aceto-2-oxy-diphenyl. 5 g dieses Esters erhitzte man mit 10 g Aluminiumchlorid 3 Stunden im Ölbad auf 130° und

[1]) A. a. O., S. 569.

arbeitete in der üblichen Weise auf. Das Rohprodukt, eine hellgrüne, bröckelige Masse, zog man im Soxhlet-Apparat 4—5 Stunden mit Petroläther aus, wobei das ortho-Acetoderivat in Lösung ging. Als man den ungelösten Rückstand unter einem Druck von 35 mm mit überhitztem Wasserdampf behandelte, ging die para-Verbindung rasch in nahezu reinem Zustand über und war nach einmaligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol völlig rein. Ausbeute: 3 g.

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 172—173°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, kaum in Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,0968 g gaben 0,2814 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	79,2	79,3 %
H	5,7	6,0 „ .

Das Semicarbazon des Ketons schmilzt bei 213° unter vorhergehendem Erweichen und ist schwer löslich. Es entstand im Laufe einiger Stunden.

0,1830 g gaben 25,7 ccm N bei 25° und 751 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,6	15,4 % .

3-Aceto-2-oxy-diphenyl. Das bei der Extraktion mit Petroläther in Lösung gegangene Öl führte man zur Reinigung in sein Semicarbazon über, das sich im Laufe von 2 Tagen bildete. Bei der Spaltung durch 30 prozent. Schwefelsäure erhielt man ein Öl, das unter 14 mm Druck bei 194—196° überging und über Schwefelsäure nach einigen Tagen erstarrte. Zum Schluß wurde der Körper aus Petroläther umkrystallisiert.

Kleine, glasglänzende Prismen vom Schmp. 60—61°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther. Löst sich in Laugen mit tiefgelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

0,1518 g gaben 0,4606 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	79,2	79,5 %
H	5,7	5,9 „ .

Das Semicarbazon, das durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde, schmilzt bei 214—215°.

0,1475 g gaben 19,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,6	15,2 %.

Das Oxim stellte man in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur dar, fällte es nach einigen Stunden mit Essigsäure aus und krystallisierte es aus 75 prozent. Alkohol um. Farblose Rhomboeder vom Schmp. 165—166°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0,0627 g gaben 3,5 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	6,2	6,4 %.

Als man das Oxim 1 Stunde mit Salzsäure 1 : 1 kochte, wurde es in der Hauptsache hydrolytisch gespaltet; ein kleiner Teil erlitt jedoch die Beckmannsche Umlagerung. Das hierbei entstandene Amino-phenol wurde in Gestalt seines Dibenzoylderivats isoliert, jedoch konnte dieses der geringen Menge wegen nicht völlig gereinigt werden.

5-Äthyl-2-oxy-diphenyl. Wurde durch achtstündiges Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 1 : 1 erhalten. Schwach gelbliches Öl vom $Sdp._{18}$ 171—172°.

0,1242 g gaben 0,3863 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O$:		Gefunden:
C	84,8	84,8 %
H	7,1	7,4 „ .

Phenylurethan: Weiße, verfilzte Nadeln aus Schwerbenzin. Schmp.: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Benzin.

0,1052 g gaben 4,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,4	4,7 %.

5. Claisensche Umlagerung.

o-Oxy-diphenyl-allyläther. Wurde in üblicher Weise aus dem Phenol, Natriumäthylat und Allylbromid gewonnen. Ausbeute: 13 g aus 15 g Phenol. Farbloses Öl. $Sdp._{12\cdot5}$: 166° bis 167°.

0,1527 g gaben 0,4802 g CO_2 und 0,0959 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O$:		Gefunden:
C	85,7	85,8 %
H	6,7	7,0 „ .

$d_4^{20,9} = 1,0601$. — $n_\alpha = 1,58910$, $n_{He} = 1,59614$, $n_\beta = 1,61359$ bei 20,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{14}O'\overline{\Gamma}_7$ (210,11)	64,93	65,44	1,67
Gef.	66,79	67,45	2,25
EM	+1,86	+2,01	+0,58

3-Allyl-2-oxy-diphenyl. Als der Allyläther bis auf ungefähr 250° erhitzt worden war, zeigte ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer den Beginn der Umlagerung an und stieg im Laufe von 5—10 Minuten bis auf 300°. Längeres Erhitzen ist schädlich. Das Rohprodukt ging unter 12 mm Druck zwischen 175° und 187° über. Beim Schütteln mit 2n-Natronlauge löste es sich bis auf ein paar Tropfen, die man mit Petroläther wegnahm, auf. Die Lösung war grün gefärbt mit blauer Fluorescenz. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Phenol wieder ab. Es ist ein grünlich gefärbtes Öl vom $Sdp._{13}$ 176—178°.

0,1454 g gaben 0,4575 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O$:		Gefunden:
C	85,7	85,8 %
H	6,7	7,0 „ .

$d_4^{18,7} = 1,0735$. — $n_\alpha = 1,59411$, $n_{He} = 1,60107$, $n_\beta = 1,61850$, $n_\gamma = 1,63439$ bei 18,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{14}O'\overline{\Gamma}_7$ (210,11)	64,81	65,32	1,66	2,67
Gef.	66,42	67,06	2,19	3,60
EM	+1,61	+1,74	+0,53	+0,93

Phenylurethan: Weiße Nadeln aus Benzol. Löslichkeit ähnlich wie die des Äthylderivates. Schmp. 124,5—125,5°.

0,1339 g gaben 5,05 ccm N bei 16° und 751 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,3	4,3 %.

3-Propenyl-2-oxy-diphenyl. Zur Umlagerung des Allylderivates erhitzte man 1,5 g mit 5 g Ätzkali in Methyl-

alkohol unter Rückfluß etwa $1^1/_2$ Stde. im Ölbad auf 180—190° und arbeitete dann auf. Bis auf einen kleinen Vorlauf ging unter 13 mm Druck alles bei 185—187° über. Ausbeute: 7 g aus 10 g Allyl-derivat. Farbloses, dickflüssiges Öl, das gleichfalls auch beim Abkühlen nicht fest wird und sich in Natronlauge leicht löst.

0,1816 g gaben 0,5719 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O$:		Gefunden:
C	85,7	85,9 %
H	6,7	6,6 „ .

$d_4^{16,3} = 1{,}0897$. — $n_\alpha = 1{,}61994$, $n_{He} = 1{,}62839$, $n_\beta = 1{,}65033$, $n_\gamma = 1{,}67135$ bei 16,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{14}O'$ $\overline{\Gamma}_7$ (210,11)	64,81	65,32	1,66	2,67
Gef.	67,72	68,46	2,64	4,42
E M	+2,91	+3,14	+0,98	+1,75

Phenylurethan: Nadeln aus Benzol. Schmp.: 166–167,5°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

0,1562 g gaben 5,95 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,3	4,4 %.

3-Propenyl-2-oxy-diphenyl-methyläther. Wurde aus der Stammsubstanz mit Natronlauge und Dimethylsulfat dargestellt. Wasserhelles Öl vom $Sdp._{12}$ 173—174°.

0,1638 g gaben 0,5138 g CO_2 und 0,1060 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O$:		Gefunden:
C	85,7	85,6 %
H	7,2	7,2 „ .

$d_4^{16,7} = 1{,}0554$. — $n_\alpha = 1{,}60192$, $n_{He} = 1{,}60987$, $n_\beta = 1{,}63039$ bei 16,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{16}O'$ $\overline{\Gamma}_7$ (224,13)	69,52	70,06	1,74
Gef.	72,84	73,62	2,76
E M	+3,32	+3,56	+1,02

3-Propyl-2-oxy-diphenyl. Als man das Propenylderivat in siedendem Alkohol mit dem Fünffachen der theoretischen Menge Natrium zu reduzieren versuchte, blieb, wie

die optische Untersuchung zeigte, die Reduktion unvollständig. Eine Wiederholung mit ungefähr der siebenfachen Menge — 20 g Natrium auf 15 g des Phenols in 250 ccm Alkohol — lieferte dagegen ein Produkt, das unter 13 mm Druck fast vollständig bei 169—172° überging; ein sehr geringer Nachlauf folgte von 173—176°. Ausbeute: 10 g. Fast farbloses Öl, das von 2n-Natronlauge schwer aufgenommen wird.

0,1851 g gaben 0,5741 g CO_2 und 0,1308 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O$:		Gefunden:
C	84,9	84,6 %
H	7,6	7,9 „ .

$d_4^{16,0} = 1{,}0512$. — $n_\alpha = 1{,}57462$, $n_{He} = 1{,}58063$, $n_\beta = 1{,}59606$ bei 16,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{16}O'$ (212,13)	65,31	65,79	1,57
Gef.	66,65	67,22	2,02
E M	+1,34	+1,43	+0,45

Phenylurethan: Weiße, verfilzte Nädelchen aus Benzol + Schwerbenzin. Schmp. 126,5—127,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0,1151 g gaben 4,5 ccm N bei 14° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N$:	Gefunden:
N 4,2	4,5 % .

2-Methoxy-diphenyl-3-carbonsäure. Zu einer Lösung von 2 g des Propenyl-oxy-diphenyl-methyläthers in wäßrigem Aceton gab man im Laufe einiger Stunden 8 g feingepulvertes Kaliumpermanganat, wobei man anfangs die Flüssigkeit mit Eiswasser kühlte, zum Schluß dagegen auf dem Wasserbad erwärmte. Das Filtrat vom Braunstein engte man auf dem Wasserbad ein, filtrierte von ausgeschiedenen Schmieren ab und fällte fraktioniert mit Essigsäure. Zuerst fiel ein Öl aus, dann kamen farblose Flocken, durch die auch das Öl zum Erstarren gebracht wurde. Schließlich krystallisierte man die Säure aus Schwerbenzin um.

Farblose Warzen aus Schwerbenzin oder glänzende Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 119—120°; die Mischprobe mit Benzoesäure gab eine Erniedrigung von 15°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

Die Säure wurde in Form ihres Silbersalzes analysiert.

0,1195 g gaben 0,0379 g Ag.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Ag$:		Gefunden:
Ag	32,2	31,7 %.

2-Oxy-diphenyl-propionat. 60 g Oxy-diphenyl und 45 g Propionylchlorid wurden im Ölbad einige Stunden auf 130° erhitzt. Nach der üblichen Reinigung ging das farblose Öl unter 12 mm Druck bei 168—169° über. Ausbeute: 61 g.

0,1819 g gaben 0,5285 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	79,6	79,2 %
H	6,2	5,9 „ .

5-Propionyl-2-oxy-diphenyl. 55 g des Propionsäureesters erhitzte man mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorid 5 Stdn. im Ölbad auf 120° und zog nach der Aufarbeitung das Reaktionsprodukt 5 Stdn. im Soxhlet-Apparat mit Petroläther aus. In Lösung ging das o-Oxy-keton, jedoch auch ein Teil des para-Derivates; die ortho-Verbindung konnte daher trotz mehrfacher Versuche nicht in reinem Zustand erhalten werden. Den ungelösten Rückstand kochte man in Alkohol mit Tierkohle und krystallisierte dann die Substanz aus 50 prozent. Alkohol um.

Das 5-Propionyl-derivat bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 148°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther.

0,1664 g gaben 0,4864 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	79,6	79,7 %
H	6,2	6,1 „ .

5-Propyl-2-oxy-diphenyl. Wurde nach Clemmensen dargestellt; Kochzeit: 8 Stdn. Das mit Wasserdampf übergetriebene Reduktionsprodukt ging unter 12 mm Druck ohne Vor- und Nachlauf bei 178—179° über. Farbloses Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrt und nur schwer in Natronlauge geht.

0,2149 g gaben 0,6654 g CO_2 und 0,1436 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O$:		Gefunden:
C	84,9	84,5 %
H	7,6	7,5 „ .

Phenylurethan: Weiße, verfilzte Nadeln aus Schwerbenzin + Benzol. Schmp. 132—132,5°. Löslichkeitsverhältnisse wie üblich.

0,1807 g gaben 7,3 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N$:	Gefunden:
N 4,2	4,5 %.

6. Kuppelungsprozeß.

5-[Benzol-azo]-2-oxy-diphenyl. Zu einer Lösung von 5,7 g Oxy-diphenyl und 4 g Ätznatron in 75 ccm Wasser gab man eine aus 3,1 g Anilin in der gebräuchlichen Weise dargestellte Lösung von Diazobenzolchlorid, ließ über Nacht stehen, filtrierte den ausgeschiedenen Dis-azokörper ab und säuerte das Filtrat mit Essigsäure an. Der anfangs harzige Niederschlag wurde beim Verreiben mit Petroläther pulverförmig und wurde darauf zweimal aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Ausbeute: 3,5 g.

Gelbe Kryställchen vom Schmp. 95—96°. Im allgemeinen leicht löslich, jedoch schwer in Benzin. Die Lösung in Natronlauge ist orangefarbig.

0,1581 g gaben 14,5 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N 10,2	10,3 %.

3,5-Dis-[benzol-azo]-2-oxy-diphenyl. Der vorige Versuch wurde mit der doppelten Menge Diazobenzolchlorid wiederholt. Die ausgefallene braune, schwammige Substanz wurde mit heißer Natronlauge und Wasser gewaschen und dann einige Male aus Benzol + Schwerbenzin umkrystallisiert. Ausbeute: nahezu theoretisch.

Dunkelbraune Nadeln mit metallischem Glanz. Leicht löslich in Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe. Schmp. 157°.

0,1328 g gaben 17,7 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{18}ON_4$:	Gefunden:
N 14,8	15,0 %.